

# Utjecaj mehanokemijske obrade zeolita na molekulsku dinamiku polimer-zeolitnih kompozita

---

Vratović, Leana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:095519>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Leana Vratović

**UTJECAJ MEHANOKEMIJSKE OBRADJE ZEOLITA  
NA MOLEKULSKU DINAMIKU  
POLIMER-ZEOLITNIH KOMPOZITA**

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Leana Vratović

UTJECAJ MEHANOKEMIJSKE OBRADJE ZEOLITA  
NA MOLEKULSKU DINAMIKU  
POLIMER-ZEOLITNIH KOMPOZITA

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

Mentor rada: Prof. dr. sc. Srećko Valić

Komentor rada: Doc. dr. sc. Damir Klepac

Diplomski rad obranjen je dana 26.09.2022. godine na Medicinskom fakultetu u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. Izv. prof. dr. sc. Lara Batičić, dipl.sanit.ing. (predsjednica)
2. Izv. prof. dr. sc. Marin Tota, mr.pharm. (član)
3. Doc. dr. sc. Damir Klepac, dipl. sanit. ing. (član)
4. Prof. dr. sc. Srećko Valić, prof. fizike i kemije (član)

Rad ima 57 stranica, 29 slika, 3 tablice i 35 literaturnih navoda.

Istraživanje je provedeno u sklopu projekata HRZZ-IP-2018-01-3168 – Studija važnosti spinskih međudjelovanja kao osnova za nove pristupe u istraživanju materijala (SPES) (Ilakovac-Kveder, Marina) i projekta HRZZ-IP-2016-06-2214 – Sinteza naprednih anorganskih katalizatora s povećanim brojem kiselih mjesta (SAdInCat) (Bronić, Josip).

Ovaj rad je dijelom izrađen u Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za sintezu novih materijala i Laboratoriju za magnetske rezonancije te dijelom na Zavodu za medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci.

# *Zahvala*

*Najveću zahvalnost upućujem svom mentoru, Prof.dr.sc. Srećku Valiću na prenesenom znanju, savjetima, izdvojenom vremenu, trudu i srdačnoj pomoći pri izradi i pisanju ovog rada.*

*Zahvalu upućujem i Dr.sc. Tatjani Antić Jelić s Instituta Ruđer Bošković na pomoći oko sinteze, pripreme i mjerenja uzoraka te dobronamjernim savjetima.*

*Zahvaljujem i Doc.dr.sc. Damiru Klepcu na savjetima i pomoći oko mjerenja na DSC-u i izradi grafičkih prikaza.*

*Puno hvala i ostatku osoblja iz Laboratorija za magnetske rezonancije Instituta Ruđer Bošković na velikodušnom gostoprimstvu i pomoći prilikom mjerenja.*

*U kranjem redu zahvaljujem i neizostavnim akterima ove priče, svojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju, podršci i motivaciji tijekom mog petogodišnjeg obrazovanja.*

*Hvala Vam!*

## **SAŽETAK**

U ovom su radu u uvodnom dijelu u osnovnim crtama opisani poli(dimetil-siloksan), zeoliti te teorijska pozadina eksperimentalnih metoda koje su korištene u radu. Složena molekulska dinamika polimernih sustava poput poli(dimetil-siloksana) u kombinaciji sa zeolitima istražena je elektronskom spinskom rezonancijom (ESR), a njihovo termičko ponašanje razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Utjecaj mehaničke predobrade na kristaliničnost zeolita ispitan je rentgenskom difrakcijom praha (PXRD). Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj mehaničke predobrade zeolita na molekulsku dinamiku poli(dimetil-siloksana) (PDMS) u kompozitnim uzorcima. Rezultati pokazuju da prisutnost zeolita usporava lokalnu molekulsku dinamiku u matrici poli(dimetil-siloksana). Pokazano je da mehanička predobrada zeolita u tome igra značajnu ulogu. Učinak zeolita na usporavanje dinamike PDMS lanaca ovisi o molekulskoj masi samog poli(dimetil-siloksana), ali i o mehaničkoj predobradi zeolita te njezinom vremenskom trajanju. Na temelju rezultata ovog istraživanja može se zaključiti da bi zeoliti mogli imati dobru perspektivu kao potencijalna punila za elastomere.

**KLJUČNE RIJEČI:** poli(dimetil-siloksan), zeolit, XPRD, ESR, DSC

## **SUMMARY**

In the introduction of this work, the basics of poly(dimethyl-siloxane), zeolites and the theoretical background of the used experimental methods are described. The complex molecular dynamics of polymer systems such as poly(dimethyl-siloxane) in combination with zeolites was investigated by electron spin resonance (ESR), and their thermal behavior by differential scanning calorimetry (DSC). The influence of mechanical pretreatment on the crystallinity of zeolite was examined by powder X-ray diffraction (PXRD). The aim of this work was to examine the influence of mechanical pretreatment of zeolite on the molecular dynamics of poly(dimethyl-siloxane) (PDMS) in composite samples. Results show that the presence of zeolite slows down the local molecular dynamics in the poly(dimethyl-siloxane) matrix. It has been shown that the mechanical pretreatment of zeolite plays a significant role. The effect of zeolite on the restriction of the dynamics of PDMS chains depends on the molecular weight of the poly(dimethyl-siloxane) itself, but also on the mechanical pretreatment of the zeolite and its duration. Based on the results of this research, it can be concluded that zeolites might have a good perspective as potential fillers for elastomers.

**KEYWORDS:** poly(dimethyl-siloxane), zeolite, PXRD, ESR, DSC

## SADRŽAJ

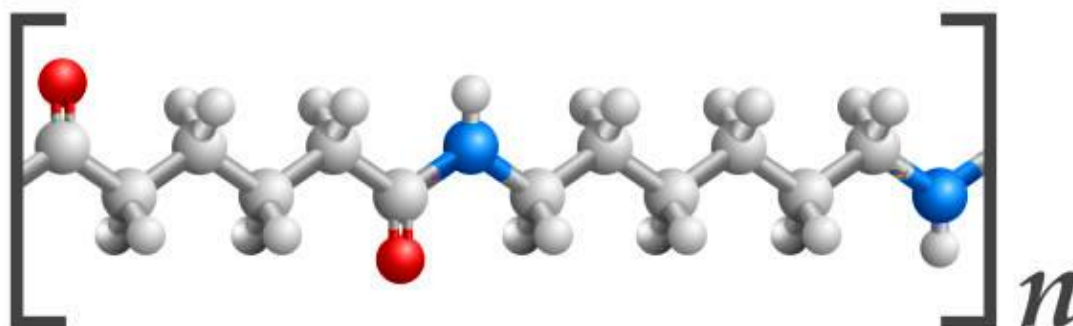
<b>1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA</b> .....	1
1.1. POLIMERI .....	1
1.2. KONFORMACIJA POLIMERA.....	3
1.3. NADMOLEKULNA STRUKTURA .....	3
1.4. ELASTOMERI I SILIKONI.....	4
1.4.1. Silikonski elastomeri.....	5
1.5. POLI(DIMETIL-SILOKSAN).....	6
1.6. FAZNI PRIJELAZI POLIMERA .....	7
1.6.1. Staklište ( $T_g$ ).....	7
1.6.2. Kristalište ( $T_c$ ).....	8
1.6.3. Talište ( $T_m$ ).....	8
<b>2. CILJ ISTRAŽIVANJA</b> .....	12
<b>3. MATERIJALI I METODE</b> .....	13
3.1. PRIPREMA UZORAKA – (MJERENJE NA PXR).....	13
3.2. RENTGENSKA DIFRAKCIJA PRAHA (PXR) .....	13
3.3. PXR MJERENJA.....	14
3.4. PRIPREMA UZORAKA – UGRADNJA ZEOLITA U MATRICU POLI(DIMETIL-SILOKSANA) .	15
3.5. ELEKTRONSKA SPINSKA REZONANCIJA (ESR) .....	16
3.6. PRIPREMA POLIMER-ZEOLITNIH UZORAKA ZA ESR MJERENJE .....	17
3.7. ESR MJERENJA .....	18
3.8. RAZLIKOVNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC) .....	19
3.9. PRIPREMA POLIMER-ZEOLITNIH UZORAKA ZA DSC MJERENJE .....	19
3.10. DSC MJERENJA .....	21
<b>4. REZULTATI</b> .....	22
4.1. REZULTATI MJERENJA RENTGENSKOM DIFRAKCIJOM PRAHA (PXR).....	22
4.2. REZULTATI ESR MJERENJA .....	24
4.2. REZULTATI DSC MJERENJA.....	33
<b>5. RASPRAVA</b> .....	39
<b>ZAKLJUČAK</b> .....	45
<b>LITERATURA</b> .....	46
<b>POPIS TABLICA</b> .....	48
<b>POPIS SLIKA</b> .....	48
<b>ŽIVOTOPIS PRISTUPNIKA</b> .....	50



# 1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

## 1.1. POLIMERI

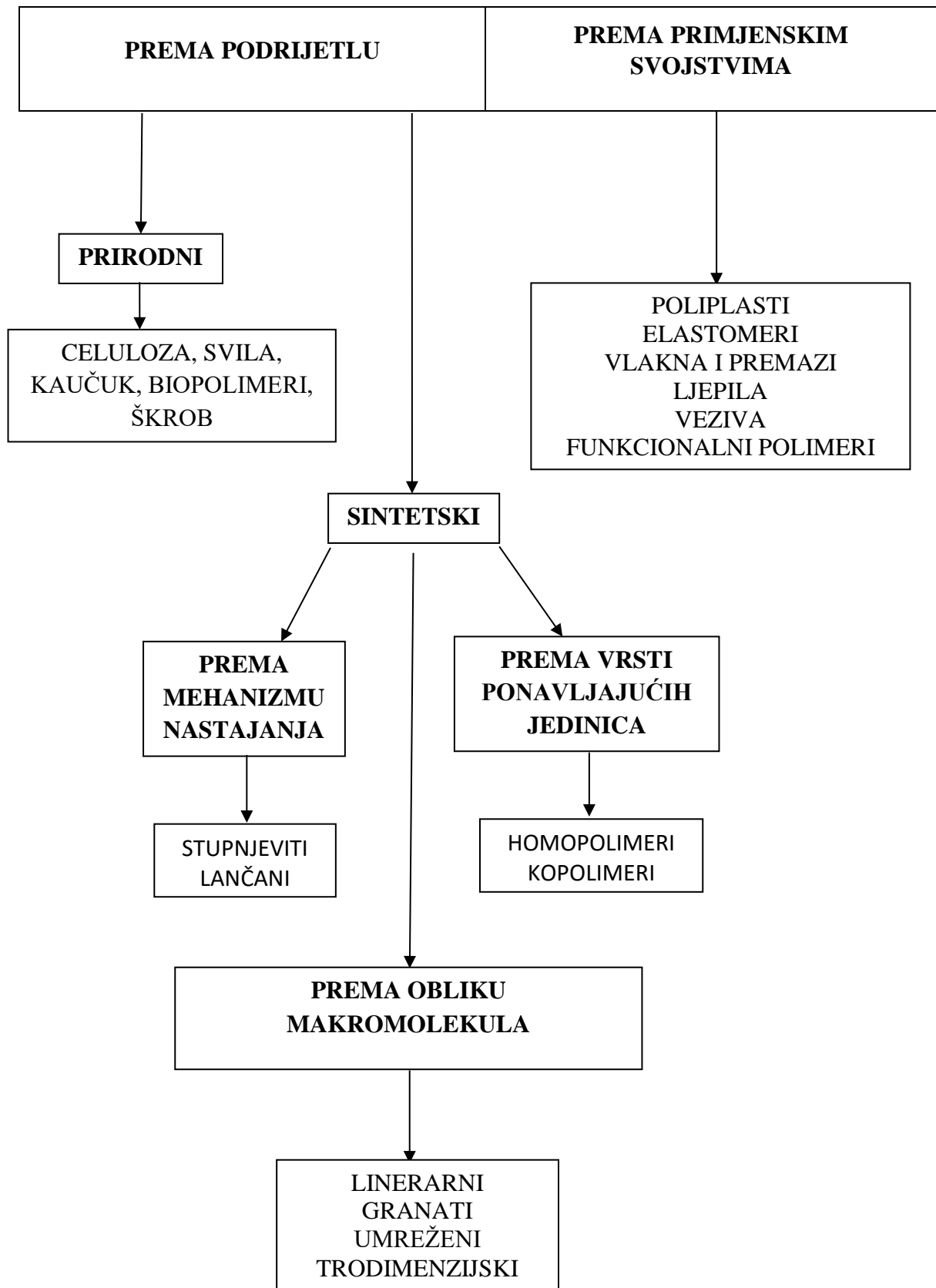
Polimeri su kemijski spojevi koji su danas opće prisutni u svim aspektima života. Njihova primjena zastupljena je u svakoj industriji i njihova korist za svakodnevni život je velika. Polimeri su zapravo kondenzirani sustavi makromolekula. Zajednička strukturna značajka im je prisutnost dugih lanaca atoma povezanih kovalentnim vezama. Takva značajka omogućena je spajanjem istovrsnih ili više tipova atoma ili atomskih skupina jedne za druge u strukturne jedinice. Monomeri su početnice kojima započinje sinteza polimera.[1] Polimeri kao i mnogi drugi kemijski spojevi sadrže primarne (međuatomske) i sekundarne (međumolekulske) privlačne veze. Primarne veze jesu kovalentne, karakterizirane stabilnijim svojstvima poput velike energije i kratkim međuatomskim razmacima te su zaslužne za toplinsku i fotokemijsku stabilnost polimera. Sekundarne su veze nestabilnije i karakterizirane su niskom energijom. Primarne se veze ostvaruju kovalentnim vezama uglavnom između vodikovih i ugljikovih atoma, a ponekad u toj vezi sudjeluju i atomi dušika, kisika, sumpora ili halogenih elemenata. Sekundarne veze ostvaruju se pomoću disperzijskih odnosno Londonovih sila ili vodikovih veza te Van Der Waalsovih sila.[2] Polimeri su organizirani na više razina. Primarna im je struktura određena kemijskom strukturom monomera i prisutnošću određenih funkcionalnih skupina. Sekundarna struktura je lanac definiran velikim brojem ponavljajućih jedinica. Tercijarna struktura opisuje oblik odnosno savijanje polimera dok kvartarna struktura označava konačni oblik polimera.[3] Na slici 1 prikazan je dio polimernog lanca.



**Slika 1.** Prikaz strukture dijela polimernog lanca s ponavljajućim jedinicama.

Slika dostupna na: [istockphoto.com](https://www.istockphoto.com)

**Podjela polimera:**



## 1.2. KONFORMACIJA POLIMERA

Većina polimera sastoji se od lančanih molekula ugljikovih atoma koji imaju četiri ekvivalentne  $sp^3$  hibridne orbitale organizirane u obliku tetraedra, pod kutom  $109^\circ 28'$ .

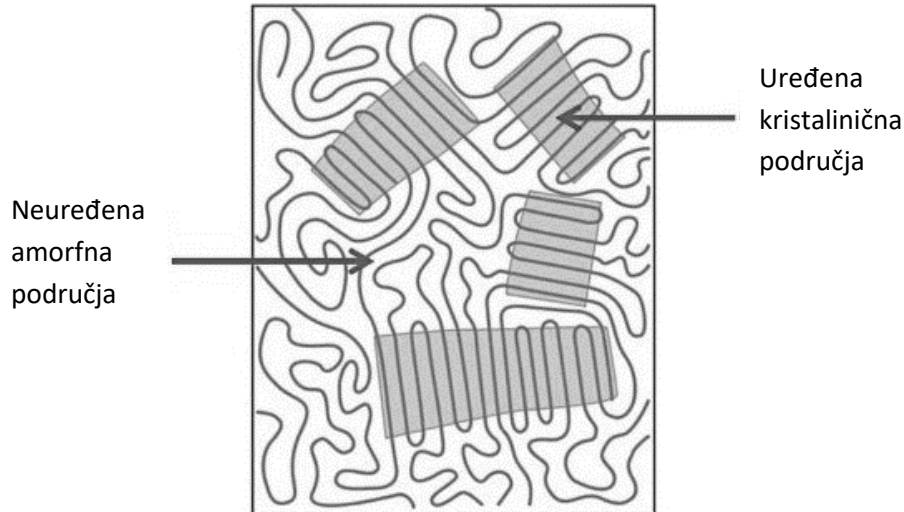
Konformacijska promjena označava mijenjanje oblika molekule rotacijom oko ugljik-ugljik veze najčešće kao rezultat djelovanja topline. Struktura nekih molekula, poput onih koje su umrežene i razgranate ili makromolekula s nefleksibilnim aromatskim ili heterocikličkim ponavljajućim jedinicama, može ograničiti rotaciju nekih atoma. S druge strane, linearne makromolekule imaju vrlo široku mogućnost rotacije i iz tog razloga mogu postići povoljnije i stabilnije konformacije. Najstabilnija konformacija je ona u kojoj je potencijalna energija ( $E_p$ ) molekule niska. Zbog složenosti svojih struktura makromolekule pokazuju širok raspon konformacija. Za postizanje konformacije cijele makromolekule koristi se niz rotacija oko veze između ponavljajućih jedinica. U stvarnim sustavima postoje sferne fluktuacije strukture koje uzrokuju da svaka molekula zauzme oblik koji maksimizira entropiju. Obično se takva struktura naziva "statistička konformacija" ili zbog svog oblika "statističko klupko" jer je to statistički najvjerojatniji oblik. Ta se konformacija može naći u mnogim polimerima, posebno onima koji su prisutni u tekućinama i čvrstim amorfnim stanjima. Sintetski polimeri nalaze se u stabilnim konformacijama gdje su rotacije često ograničene.[2,4]

## 1.3. NADMOLEKULNA STRUKTURA

Nadmolekulne strukture su strukture sastavljene od strukturnih elemenata s različitim stupnjem središtenosti. Strukturni elementi koji tvore nadmolekulne strukture su obično većeg reda od atoma u molekularnoj strukturi. Oni proizlaze iz prostornog rasporeda molekula do kojeg dolazi međudjelovanjem privlačnih sila molekula. Obzirom na središtenost u polimeru mogu se razlikovati amorfna odnosno nesređena područja i kristalna, uređena područja, kristalasta područja i kapljevita kristalna područja. Kao rezultat toga, polimeri mogu biti amorfni, kristalni, kristalni ili tekući kristalni, ovisno o nadmolekulnoj strukturi.[4] Amorfna i kristalna područja u matrici polimera shematski su prikazana na slici 2.

Amorfne polimere karakterizira izrazita neuređenost sustava. Često se nalaze u viskoelastičnom (gumastom) ili staklastom stanju i uobičajeno ih se u tom stanju opisuje kao „statičko klupko“.

Kristalne polimere karakterizira postojanje konformacija velike pravilnosti i sklonost pri pakiranju molekula u snopove paralelnih molekula ili povezivanje jakim sekundarnim silama.[4]



**Slika 2.** Prikaz amorfnih i kristalnih područja u polimeru.

Slika dostupna na: [www.victrex.com](http://www.victrex.com)

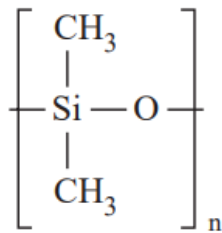
#### 1.4. ELASTOMERI I SILIKONI

Elastomeri su polimeri koji se pri sobnoj temperaturi i u neistegnutom stanju nalaze u amorfnom obliku. Mogu se više puta reverzibilno deformirati. Mogu djelomično kristalizirati kada se ohlade, ali ako se zagriju, neće se rastopiti u tipičnom smislu jer, kao kad su pod utjecajem vanjske sile deformacije, postoje mjesta umrežavanja koja sprječavaju da se lanci slobodno premještaju (klize) jedan preko drugog. Imaju niska staklišta ( $T_g$ ), obično u rasponu od  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Elastomeri se sastoje od lanaca nepravilnih oblika koje zajedno drži mreža poprečnih veza kako bi se spriječila velika pokretljivost lanaca, dok se istovremeno dopušta lokalna pokretljivost segmenata lanca. Poprečne veze su zapravo kovalentne veze ili posljedice fizičkih veza između lanaca. Kovalentne veze u lancima elastomera uvelike utječu na njihova svojstva. Činjenica da elastomeri mogu podnijeti velike reverzibilne deformacije, posljedica je njihovog svojstva elastičnosti. Elastomeri posjeduju jedinstvenu sposobnost istezanja obično do nekoliko puta svojih početnih dimenzija bez pucanja, ali se brzo uvlače uz potpuni oporavak nakon otpuštanja nametnutog naprezanja. U istegnutom stanju elastomeri pokazuju veliku čvrstoću. [2]

Predstavnici elastomera koji su najzastupljeniji u svijetu su poliuretani, prirodni i sintetski kaučuci te silikoni.

#### 1.4.1. Silikonski elastomeri

Silikonski elastomeri ili polisiloksani mogu se pripraviti hidrolizom diklorosilana. Silikonski elastomeri poznati su po visokotemperaturnoj i oksidativnoj stabilnosti, fleksibilnosti pri niskim temperaturama, dobrim električnim svojstvima i visokoj otpornosti na nepovoljne vremenske uvjete. [1] Skraćena strukturna formula poli(dimetil-siloksana) prikazana je na slici 3.

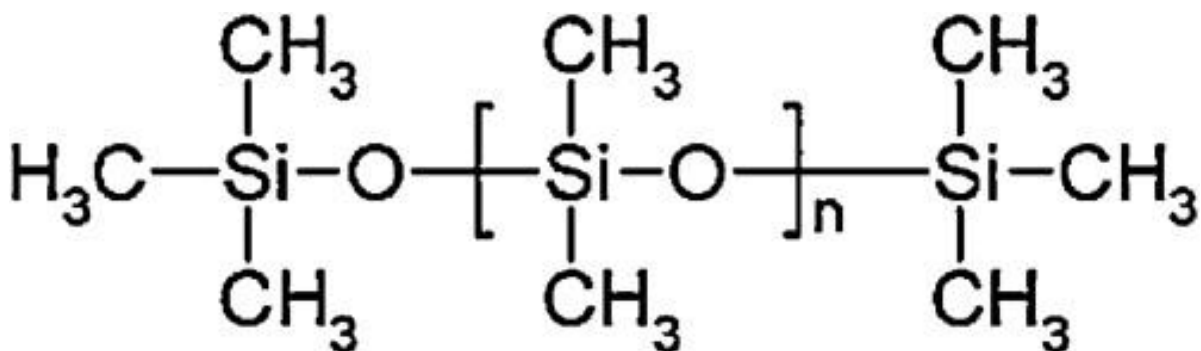


**Slika 3.** Strukturna formula poli(dimetil-siloksana).[5]

Osim navedenih svojstva poznata im je i izrazita biokompatibilnost s ljudskim tkivima, otporni su na rast bakterija, na koroziju, imaju dobra električna izolacijska svojstva, otpornost na UV zračenje i slično. Primjenjuju se prilikom izrade ljepila i brtvila, izrade medicinskih pomagala poput tranfuzijskih cijevi, katetera, srčanih zaliska i kontaktnih leća, u proizvodnji i pakiranju hrane, izradi zaštitne opreme, sportske opreme i igračaka.[6]

## 1.5. POLI(DIMETIL-SILOKSAN)

Elastomer koji pripada obitelji silikona je poli(dimetil-siloksan) (PDMS). Silikoni su tvari čiji primarni lanac sadrži skupinu -O-Si-O-, a organski supstituenti se najčešće nalaze na atomima silicija. Od svojstava poli(dimetil-siloksana) najčešće se ističu prozirnost, fleksibilnost, biokompatibilnost, kemijska i toplinska stabilnost te općenito niska cijena. Zbog ovih svojstava može se naći u raznim predmetima, uključujući sintetička vlakna, plastične vrećice, boje, stakla, ljepila i medicinsku opremu. Atomi silicija u PDMS-u imaju metilne skupine kao supstituente. Osim toga, kemijska formula za PDMS može se napisati kao  $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , slika 4, gdje je n broj ponavljajućih jedinica. Poli(dimetil-siloksan) ima metilne skupine duž svakog od svojih lanaca, što doprinosi njegovoj visokoj hidrofobnosti i površinskoj napetosti. Talište mu je pri  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  a staklište pri  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ . [7] Njegove mehaničke karakteristike, poput slabe elastičnosti mogu se poboljšati raznim dodatcima.



**Slika 4.** Strukturni prikaz poli(dimetil-siloksana).[9]

Poznata je i njegova vrlo dobra biokompatibilnost, izvrsna oksidacijska stabilnost i visoka toplinska stabilnost. Stabilan je do čak  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . [8]

Svojstvo poli(dimetil-siloksana) koje je vrlo zanimljivo je bubrenje u prisutnosti nekih hidrofilnih kemikalija pa se tako može koristiti u analitičkoj kemiji za ekstrakciju analita iz vode ali i suprotno u prisutnosti hidofobnih kemikalija mogu se analiti izvlačiti iz matrice poli(dimetil-siloksana).[6] Osim u analitici, poli(dimetil-siloksan) koristi se u biomedicinske svrhe, kao sredstvo protiv pjenjenja te kao aditiv u hrani (E900).[7]

## 1.6. FAZNI PRIJELAZI POLIMERA

Fazni prijelazi definirani su kao promjene stanja odnosno spontani prijelaz iz jedne faze tvari u drugu fazu. Tvari prilikom faznog prijelaza mijenjaju termodinamička svojstva i raspored molekula. Klasično se fazni prijelazi dijele na:

- fazni prijelaz prvog reda
- fazni prijelaz drugog reda.

Fazni prijelazi prvog reda karakterizirani su diskontinuitetom unutarnje energije i volumena. To su taljenje, sublimacija, isparavanje, kristalizacija, alotropija.[5] Kod taljenja, tvar prilikom doseganja tališta, prolazi faznu promjenu iz krutog u tekuće, oslobađajući toplinu. Prema kinetičkoj teoriji, tvari se pri određenoj temperaturi tale i energija vibracijskih komponenata kristalne rešetke postaje veća od energije veze koja drži rešetku na okupu, pri čemu se rešetka naglo raspadne i njene komponente postanu slobodno pokretne.

Kod procesa isparavanja tvari prelaze iz tekućinske (kapljevite) u plinovitu fazu. Kapljevina isparava kada njezine molekule dobiju dovoljno energije zagrijavanjem da nadjačaju kohezijsku silu prisutnu unutar kapljevine kao i tlak na njezinoj površini.

Kristalizacija je postupak toplinskog odvajanja pri čemu se atomi, ioni i molekule ili segmenti lančanih molekula pravilno raspoređuju u kristalnu rešetku.

Staklište je fazni prijelaz drugog reda, karakteriziran s prijelazom iz staklastog u viskoelastično stanje pri čemu se pojavljuju koordinirana kooperativna gibanja segmenata lanaca.

Kod faznih prijelaza drugog reda nema diskontinuiteta unutarnje energije i volumena, ali se pojavljuje diskontinuitet u toplinskom kapacitetu. Osim skokovite promjene toplinskog kapaciteta, fazni prijelazi drugog reda mogu uključivati i gubitak feromagnetičnih svojstva, pojavu supravodljivosti te procese razlaganja i stvaranje međumetalnih spojeva.[5]

### 1.6.1. Staklište ( $T_g$ )

U amorfnim dijelovima plastomera i elastomera dolazi do staklastog prijelaza. Elastomeri su kruti i kruti pri temperaturi ispod staklišta, a fleksibilni pri temperaturi iznad staklišta. Prijelaz polimera iz staklastog u viskoelastično stanje je posljedica brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima. Kemijska struktura ponavljajuće jedinice elastomera i općenito polimera jedan je od važnijih čimbenika koji određuju staklište. Osim te strukture na staklište utječe i slobodni volumen (važan za gibanja segmenata polimernih lanaca), jačina sekundarnih (privlačnih) veza između dva lanca i između pojedinih segmenata istoga lanca te molekulska masa.

Jače sekundarne veze znače i potrebu za većom energijom da bi se pojedini segmenti lanaca mogli početi gibati. Ta se energija doseže pri višim temperaturama pa je stoga staklišće u takvim sustavima pomaknuto prema višim temperaturama.[10] Obzirom da postoji gradijent gibljivosti segmenata uzduž iste molekule, takav da su najgibljiviji segmenti krajeva lanaca, a najmanje gibljivi segmenti sredine lanaca, s porastom molekulske mase istog polimera raste i staklišće. Ovaj je učinak jače izražen kod krutih, manje fleksibilnih lanaca.

### **1.6.2. Kristalište ( $T_c$ )**

Kristalizacija je fazni prijelaz prvog reda i kod polimera on označava prijelaz iz amornog (neuređenog) viskoelastičnog stanja u kruto kristalno (uređeno) stanje. Proces je egzoterman i praćen je negativnom promjenom entropije. Drugim riječima, entropija kristalastog sustava je manja u usporedbi s amornim sustavom. Važno je napomenuti da polimeri najčešće kristaliziraju djelomično i tako tvore kristalaste sustave, koji se sastoje od kristalnih područja okruženih amornom fazom. Samo neki polimeri malih molekulskih masa mogu potpuno kristalizirati i tvoriti kristalne sustave. Kristalasti polimeri, kao što je poli(dimetil-siloksan) koji je od posebnog značaja u ovom radu, nakon što su bili podvrgnuti naglom hlađenju, tijekom zagrijavanja kristaliziraju jer posjeduju sposobnost spore kristalizacije. Taj se fenomen naziva hladna kristalizacija.[11]

Materijali koji imaju nisku razinu kristalizacije mogu biti podvrgnuti hladnoj kristalizaciji zagrijavanjem pri temperaturama iznad njihovog staklišća. Tijekom hladne kristalizacije, između postojećih kristalnih struktura i amornih područja polimera, nastaju nove uređene strukture poznate pod nazivom kristaliti. Ti novonastali kristaliti mogu se razlikovati od već postojećih kristala prema nižem talištu. To je kinetički kontroliran proces i prvenstveno ovisi o nukleaciji. Temperatura kristalizacije je stoga uvijek niža od termodinamički kontrolirane temperature taljenja.[12]

### **1.6.3. Talište ( $T_m$ )**

Talište je fazni prijelaz prvog reda i definira se kao temperatura pri kojoj kristalna faza polimera prelazi u polimernu talinu. Talište se kod polimera, za razliku od niskomolekularnih tvari kod kojih se prijelaz iz uređene u neuređenu fazu događa skokovito, odvija postupno. Razlog tome je grananje i nesavršenost kristala nastalih prije taljenja.

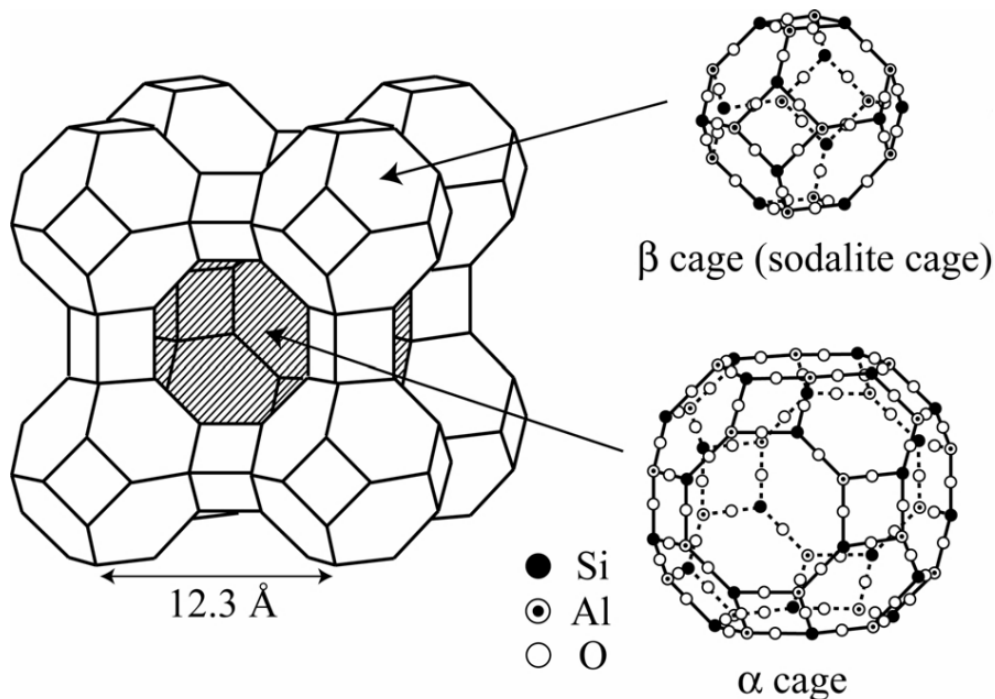


Toplina koja se dovodi polimeru razara kristalnu rešetku pri čemu temperatura materijala ostaje približno konstantna tijekom cijelog procesa taljenja. Dakle, postoji određena temperatura taljenja.[13] Talište polimera povećava se ako su u polimeru prisutne dvostruke veze, aromatske skupine ili velike bočne skupine jer one ograničavaju fleksibilnost lanca. Grananje lanaca uzrokuje smanjenje tališta jer zbog grananja nastaju defekti.[14]

Staklište je karakteristično za amorfna područja polimera dok je talište karakteristika kristalnih područja polimera. Kristalasti polimeri pokazuju prijelaze koji odgovaraju njihovim kristalnim i amornim područjima. Takvi polimeri dakle imaju i talište karakteristično za prijelaz uređene u neuređenu fazu i staklište pri kojemu kruta amorfna neuređena faza postaje gibljiva te prelazi u viskoelastičnu fazu koja istovremeno posjeduje karakteristike čvrstog i tekućinskog stanja.[14]

## 1.7. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani kristalni alumosilikati čiju je kristalnu strukturu prvi puta opisao švedski mineralog, kemičar i metalurg Axel Fredrick Crönstedt (1756.) i dao joj naziv zeolit tj „vrijući kamen“ (grč.  $zeiv$  - u prijevodu vriti i  $λιθος$  – lithos u prijevodu stijena). [15] Zeoliti čine jedinstvenu vrstu čvrstih tvari s višestrukom primjenom u industrijskim procesima i kontroli onečišćenja okoliša. Mogu se koristiti i za preventivne svrhe strategije dekontaminacije i za čišćenje izlivanja raznih toksičnih tvari. Glavna nalazišta zeolita rasprostranjena su diljem svijeta, posebno u Europi (Bugarska, Grčka, Mađarska, Italija, Rumunjska, Slovačka, Slovenija, Hrvatska, Turska i Srbija), zatim u Rusiji, Kini, Japanu, Australiji te u mnogim državama Amerike (Argentina, Kuba, Meksiko i SAD). U Hrvatskoj se naslage zeolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju. [16] U prirodi, zeoliti najčešće nastaju hidrotermalnim transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem u morskoj vodi pri čemu nastaje alumosilikatna lava. Po svojoj strukturi sastoje se od primarnih strukturnih jedinica,  $SiO_4$  i  $AlO_4$  tetraedara, međusobno povezanih preko zajedničkih atoma kisika. U centru svakog tetraedra neki atom (najčešće Si ili Al, a mogu biti P, B, Ge, Pd, Ga, Be i drugi) relativno male elektronegativnosti dok su u kutovima tetraedra smješteni atomi kisika.

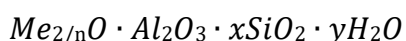


**Slika 5.** Osnovna struktura zeolita A. [17]

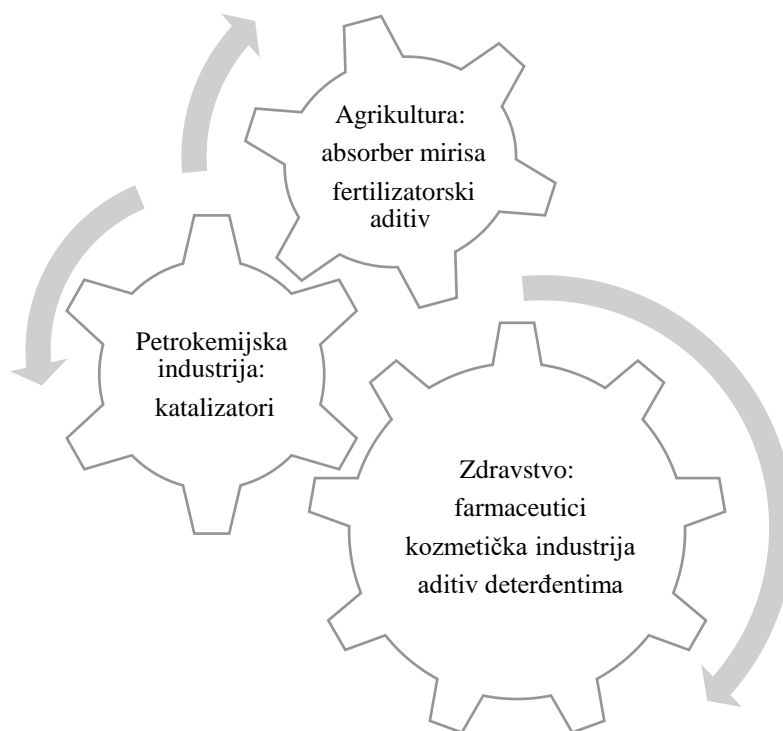
Osnovnu strukturu zeolita A čine isječeni kubooktaedri ili tzv. sodalitne jedinice koje su u zeolitu A međusobno spojene preko kvadratnih prizmi (4-4 sekundarne jedinice građe). Atomi Si i Al su smješteni na sjecištima bridova, a kisikovi atomi između njih na polovištima bridova. Centar jedinične ćelije čini velika ili  $\alpha$  šupljina promjera 1,2 nm. Zeolit A je isključivo sintetski zeolit, nema svog prirodnog analoga. Uobičajeno kristalizira u obliku pravilnih kocki, ali ovisno o uvjetima sinteze, vrhovi i bridovi kubičnih kristala mogu biti više ili manje isječeni. [17]

Povezivanjem tetraedra preko zajedničkih atoma kisika nastaju sekundarne i tercijarne jedinice građe čijim daljnjim povezivanjem nastaju trodimenzijske prostorno-mrežne strukture. Zeoliti imaju jedinstvenu strukturu koju karakterizira prisutnost šupljina povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Raspodjela, veličina, oblik i odnos između pora, šupljina i kanala su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita. [18]

Uobičajeni način prikazivanja zeolita je tzv. oksidna formula [19]:



gdje je Me kation najčešće alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala nabojnog broja  $n$ ,  $x$  označava broj silicijevih tetraedra, a  $y$  označava broj molekula vode.



**Slika 6.** Primjena zeolita u raznim industrijama.

Slika dostupna na: vlastita izrada

## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

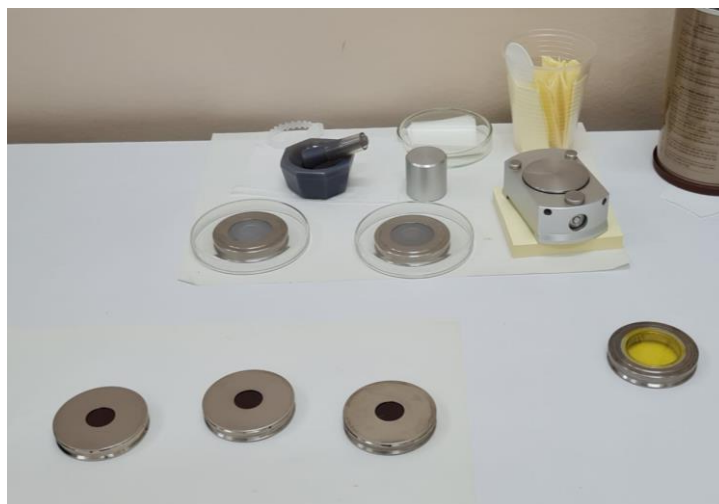
Cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj zeolita kao punila na lokalnu molekulsku dinamiku i termičko ponašanje poli(dimetil-siloksana) različite viskoznosti od 500 cSt i 30000 cSt. Poseban je cilj bio ispitati kako mehanička predobrada zeolita utječe na dinamička i termička svojstva kompozitnog materijala.

Lokalna molekulska dinamika je praćena elektronskom spinskom rezonancijom (ESR), termička analiza je provedena razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a učinak mehaničke predobrade zeolita na promjene u njegovoj strukturi ispitan je rentgenskom difrakcijom uzoraka u prahu (PXRD).

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. PRIPREMA UZORAKA – (MJERENJE NA PXRD)

Udio kristaliničnosti zeolita prije i nakon mehaničke predobrade tijekom 2 i 4 minute određen je pomoću rentgenske difrakcije praha uporabom Empyrean, Malvern Panalytical, difraktometra. Praškasti uzorci stavljani su u nosače, slika 7, a nosači zajedno s uzorcima u „izmjenjivač uzoraka“ (engl. *sample changer*) difraktometara te su potom podvrgnuti mjerenju.

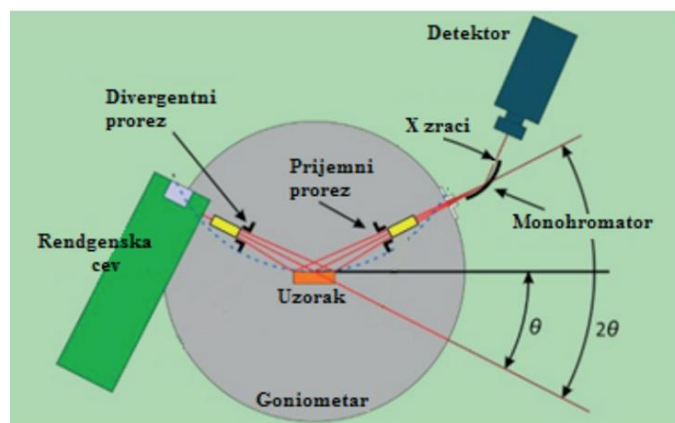


**Slika 7.** Slika nosača praha.

Slika dostupna na: osobna arhiva

#### 3.2. RENTGENSKA DIFRAKCIJA PRAHA (PXRD)

Rentgenska difrakcija praha (engl. Powder X-Ray Diffraction) je nedestruktivna eksperimentalna metoda koja koristi X-zrake i njihovu difrakciju. To je metoda koja se koristi za analizu i karakterizaciju polikristalnih materijala. Metoda omogućuje proučavanje strukture, mikronaprezanja i faznih sustava. Primjenjuje se često za analizu materijala kao što su razni minerali, metali, polimeri, stijene i slično. Metoda koristi X-zračenje koje se odlikuje visokom energijom, visokom frekvencijom i malom valnom duljinom. Uređaj kojim se koristi ova metoda je difraktometar za uzorke u prahu koji se sastoji od rentgenske cijevi u kojoj se generira rentgensko zračenje, generatora napona, sustava za hlađenje, goniometra, detektora i računala za obradu podataka.[20] Princip rada difraktometra shematski je prikazan na slici 8.



**Slika 8.** Prikaz rada difraktometra.[20]

### 3.3. PXRD MJERENJA

Uzorci praha nanose se na nosače tako da se njihov prah stavi u utor na sredinu ležišta za uzorke. Zatim se uzorak, kružnim pokretima uz pomoć malog valjka povlači kako bi se jednoliko raspodijelio u ležištu. U izmjenjivač uzorka se uzorci stavljaju prema unaprijed planiranom redosljedu mjerenja. Istovremeno se u izmjenjivač može staviti 15 uzoraka. Instrument je opremljen „automatskom rukom“ kojoj se uz pomoć računala daje naredba za mijenjanje uzoraka. Rezultati se prikupljaju i prikazuju na računalu. Bilježi se ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu  $2\theta$ . Na slici 9 prikazan je difraktometar korišten u ovom radu.



**Slika 9.** Emphyrean, Malvern Panalytical difraktometar u Laboratoriju za sintezu novih materijala.

Slika dostupna na: osobna arhiva

### 3.4. PRIPREMA UZORAKA – UGRADNJA ZEOLITA U MATRICU POLI(DIMETIL-SILOKSANA)

Polimerni sustavi koji su se koristili u ovom istraživanju bili su uzorci poli(dimetil-siloksana) različite viskoznosti, 500 cSt i 30000 cSt. U te uzorke je ugrađen zeolit A u funkciji punila. Maseni udio zeolita u kompozitnim uzorcima bio je uvijek isti i iznosio je 40 %. Kao punilo je korišten navedeni zeolit bez prethodne mehaničke obrade, ali i mehanički obrađen (tretiran mljevenjem) 2 i 4 minute. Uzorci su pripremljeni tako da su u matricu polimera zeoliti umiješani mehanički, a potom su prebačeni u ultrazvučnu kupelj Bandelin Sonorex u kojoj su tretirani sat vremena pri 60 °C. Nakon toga, uzorci su miješani na Witeg MS-MP8 magnetnoj miješalici otprilike tri i pol sata pri početnoj brzini od 370 rpm koja se kasnije smanjila na 350 rpm.

U tablici 1 prikazani su svi ispitivani uzorci i njihove oznake.

**Tablica 1.** Sastav i oznake ispitivanih kompozitnih uzoraka.

UZORAK	ZEOLIT	VISKOZNOST PDMS / cSt	VRIJEME PREDOBRAD ZEOLITA / min	OZNAKA
PDMS	A-KUBIČNI	500	-	M1
PDMS	A-KUBIČNI	30000	-	M2
PDMS	A-KUBIČNI	500	0	40AK0M1
			2	40AK2M1
			4	40AK4M1
PDMS	A-KUBIČNI	30000	0	40AK0M2
			2	40AK2M2
			4	40AK4M2

### 3.5. ELEKTRONSKA SPINSKA REZONANCIJA (ESR)

Elektronska spinska rezonancija (ESR) je spektroskopska tehnika poznata i pod starijim nazivom elektronska paramagnetska rezonancija (EPR). Metoda omogućuje detekciju paramagnetskih centara odnosno centre kod kojih je cjelokupan magnetski moment elektrona različit od 0. Temelji se na detekciji prijelaza između energijskih razina elektrona u prisustvu statičkog magnetskog polja, induciranih elektromagnetskim zračenjem, odnosno apsorpcijom mikrovalnog zračenja specifične frekvencije za spoj koji sadrži nesparene elektrone. Polimeri najčešće sami po sebi ne daju ESR spektre jer ne posjeduju intrinzični paramagnetizam (nesparene elektrone). Da bi se sustavi kao što su polimeri mogli proučavati pomoću ESR spektroskopije, moraju se u matricu polimera uvesti paramagnetski centri od kojih se najčešće koriste nitroksilni radikali. Kod nitroksilnog radikala postoji nespareni elektron koji pripada  $p_z$  orbitali atoma dušika. Taj nespareni elektron dio je nitroksilne skupine oko koje se nalaze četiri  $-CH_3$  skupine koje sterički štite radikal, odnosno njegov paramagnetski centar i tako pridonose stabilnosti slobodnog radikala.[21]

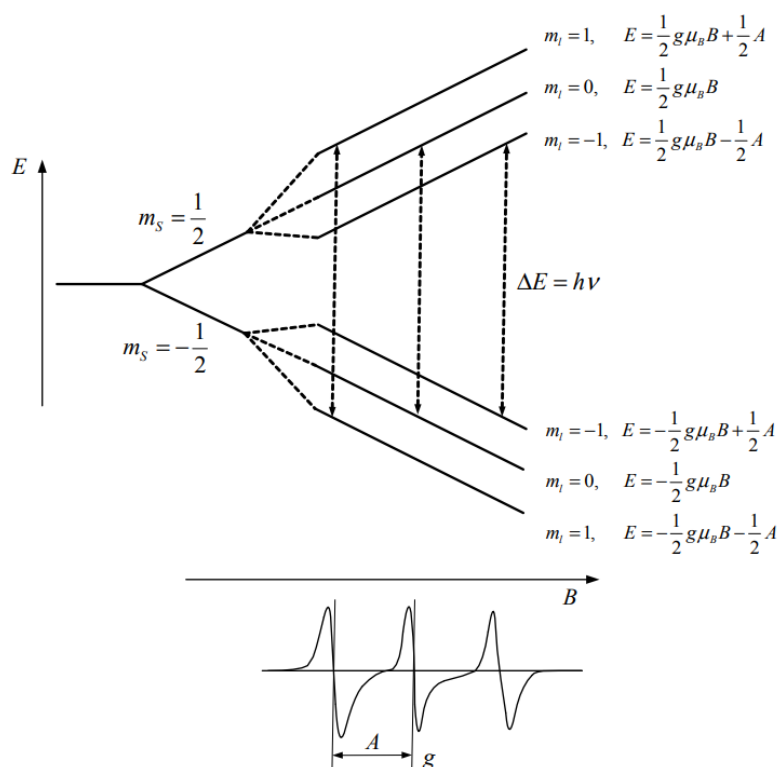
Nitroksilni radikali se za proučavanje pomoću ESR spektroskopije moraju ili kemijski (kovalentno) vezati za polimerne lance ili se mogu ugraditi u matricu polimera jednostavno mehaničkim miješanjem. Prvi način je poznat pod nazivom metoda spinske oznake, a drugi metoda spinske probe. Velika prednost metode spinske probe u odnosu na metodu spinske oznake je njezina jednostavnost i s tim u vezi znatno manji utrošak vremena potrebnog za pripremu uzoraka, a nedostatak je što nije poznata točna raspodjela radikala u polimernoj matrici.[22]

Kada nitroksidni radikal dođe u magnetsko polje međudjeluje s magnetskim poljem i ostalim magnetskim momentima u svojoj okolini.[21] Ta se međudjelovanja mogu opisati Hamiltonijanom:

$$\mathcal{H} = \mu_B B \mathbf{gS} + I \mathbf{AS}$$

gdje je  $B$  vanjsko magnetno polje,  $S$  spin elektrona,  $I$  spin jezgre atoma dušika,  $\mu_B$  Bohrov magneton,  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{A}$  su tenzori Zeemanove i hiperfine interakcije.[23] Naime, prvi član hamiltonijana opisuje Zeemanovu interakciju, odnosno međudjelovanje spina elektrona s vanjskim magnetskim poljem što rezultira cijepanjem energije elektrona u dvije razine. Drugi član opisuje tzv. hiperfinu interakciju, tj. međudjelovanje spina elektrona sa spinom jezgre atoma dušika. To međudjelovanje dodatno cijepa Zeemanove energijske razine u tri podrazine što rezultira spektrom koji se sastoji od tri linije detektirane u obliku prve derivacije apsorpcijskog signala, slika 10.

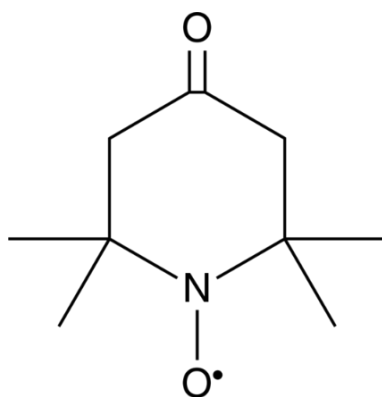




**Slika 10.** Energijske razine nitroksilnog radikala u vanjskom magnetskom polju. [22]

### 3.6. PRIPREMA POLIMER-ZEOLITNIH UZORAKA ZA ESR MJERENJE

Za mjerenje na spektrometru za elektronsku spinsku rezonanciju bilo je potrebno u kompozite poli(dimetil-siloksana) i zeolita umiješati spinsku probu. Korištena spinska proba 4-okso-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (*TEMPONE*), slika 11, ugrađena je u kompozite mehaničkim miješanjem. Uzorci su zatim stavljeni direktno u kvarcne EPR cjevčice koje su neposredno prije mjerenja smještene u rezonantnu šupljinu spektrometra.



**Slika 11.** Molekulska struktura nitroksilnog radikala TEMPONE.

Slika dostupna na: [www.biomol.com](http://www.biomol.com)

### 3.7. ESR MJERENJA

Spektri spinske probe snimani su na Bruker ELEXSYS 580 FT/CW spektrometru u Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta „Ruđer Bošković“, slika 12, pri frekvenciji od 9,5 GHz, karakterističnoj za X-band. Spektrometar je opremljen temperaturnom jedinicom Oxford Instruments ITC 503 koja omogućuje mjerenja u širokom rasponu temperatura, od 4 K do 420 K. Kao detektor signala i izvor mikrovalova uređaj koristi mikrovalni most, a kao izvor magnetskog polja koristi se elektromagnet. Uređaj posjeduje rezonantnu šupljinu u koju se postavlja uzorak i do koje pomoću valovoda dolaze mikrovalovi.



**Slika 12.** EPR spektrometar Bruker FT-EPR 850E.

Slika dostupna na: [www.irb.hr](http://www.irb.hr)

### 3.8. RAZLIKOVNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Razlikovna pretražna kalorimetrija ili engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC) je metoda termičke analize koja u ovisnosti o temperaturi bilježi protok topline dovedene uzorku. Može se podijeliti u dvije kategorije, DSC s toplinskim tokom i DSC s kompenzacijom snage.[24] Metodom se mjere toplinski tokovi i temperature koje se uzorku dovode kontroliranim hlađenjem i/ili grijanjem. Mogu se dobiti podaci o toplinskom kapacitetu uzoraka, faznim prijelazima poput staklišta ( $T_g$ ), kristalizacije ( $T_c$ ) i taljenja ( $T_m$ ). Osim toga, DSC pruža mogućnost dobivanja podataka o čistoći uzorka, postotku kristalnosti ( $\chi_c$ ), stupnju i brzini umreženja te kinetičkim parametrima.[25]

### 3.9. PRIPREMA POLIMER-ZEOLITNIH UZORAKA ZA DSC MJERENJE

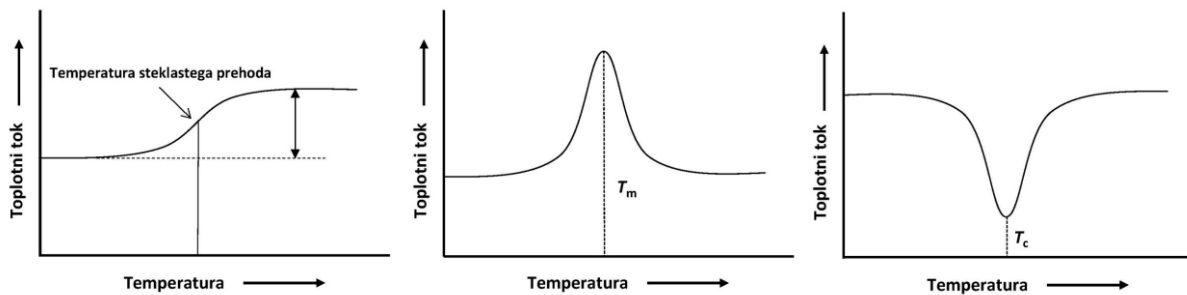
Od prethodno pripremljenih kompozita poli(dimetil-siloksana) i zeolita, za mjerenje je odvagano 10,30 mg uzorka i stavljeno u aluminijske posudice koje se koriste za DSC mjerenja. Potom su smještene u pećnicu kalorimetra zajedno s referentnom posudicom, slika 13. Prethodno je, kako bi se preveniralo nakupljanje vodene pare u području posudice, poklopac probušen iglom. Zatim je takav poklopac mehanički sprešan s posudicom.



**Slika 13.** Prikaz pećnice DSC uređaja.

Slika dostupna na: vlastita arhiva

Na slici 14. prikazani su tipični termogrami određenih faznih prijelaza koji se mogu očekivati u polimernim i kompozitnim materijalima.



**Slika 14.** Shematski prikazi DSC termograma staklišta (Tg), tališta (Tm) i kristališta (Tc).

Slika dostupna na: [www.dvts.si](http://www.dvts.si)

Stupanj udjela kristalne faze  $\chi_c$ , računa se iz signala koji odgovara talištu, čijim se integriranjem dobiva vrijednost entalpije taljenja ( $\Delta H_p$ ) i entalpije taljenja za 100 % kristalan poli(dimetil-siloksan) ( $\Delta H_0$ ), prema jednadžbi:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} * 100 \%$$

Vrijednost entalpije taljenja  $\Delta H_0$  za poli(dimetil-siloksan) sa 100 %-tnim udjelom kristalne faze iznosi -38,2 J/g (podatak iz literature [26]).

### 3.10. DSC MJERENJA

Mjerenje razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) provedeno je na Zavodu za medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, na kalorimetaru Mettler Toledo 822e, opremljenom programskom podrškom STARe V16.20. Kao sustav za hlađenje koristio se spremnik kapljevitoz dušika Messer Apollo 100. Osim spremnika dušika koji se koristi za regulaciju temperature i hlađenje sustava, kalorimetar je opremljen i računalom s navedenom programskom podrškom koja služi za izvođenje eksperimenata i obradu rezultata. Uređaj je opremljen pećnicom s mjernim posudicama od kojih je jedna referentna i ostaje prazna prilikom mjerenja, a u drugu se stavlja uzorak za mjerenje. Posudice se podvrgavaju prethodno postavljenom temperaturnom programu grijanja i hlađenja a temperature se mjere odvojenim sensorima. Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  do sobne temperature od  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Temperatura uzorka je najprije spuštana do  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  te je pri toj temperaturi uzorak termostatiran 5 minuta, zatim je postupno grijan do  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  uz promjenu temperature od  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , da bi ponovno bio sporo hlađen po  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



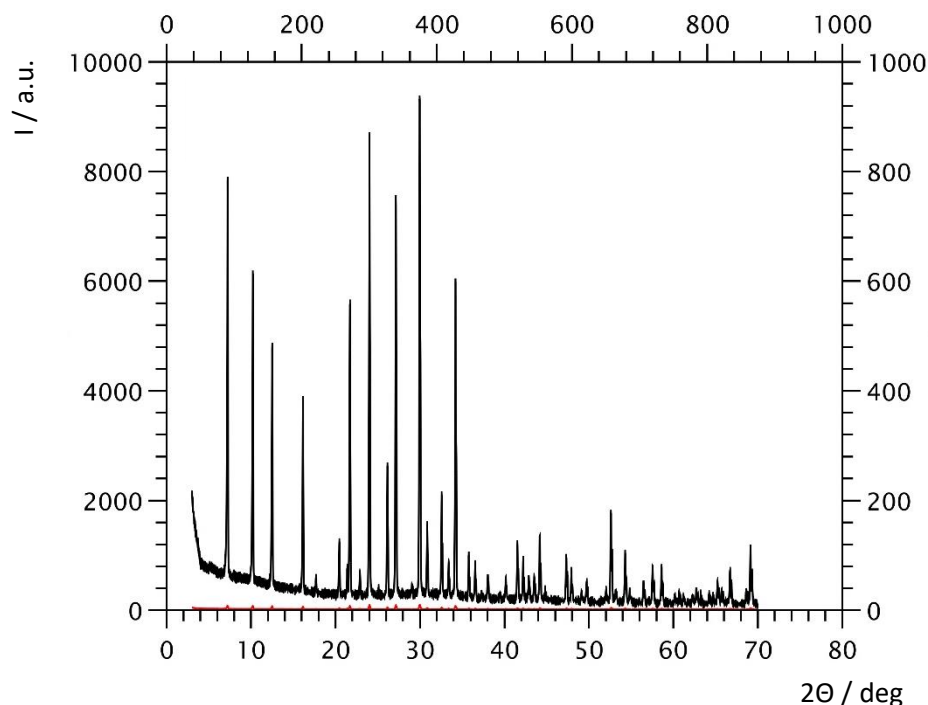
**Slika 15.** Razlikovni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 822e s popratnom opremom.

Slika dostupna na: vlastita arhiva

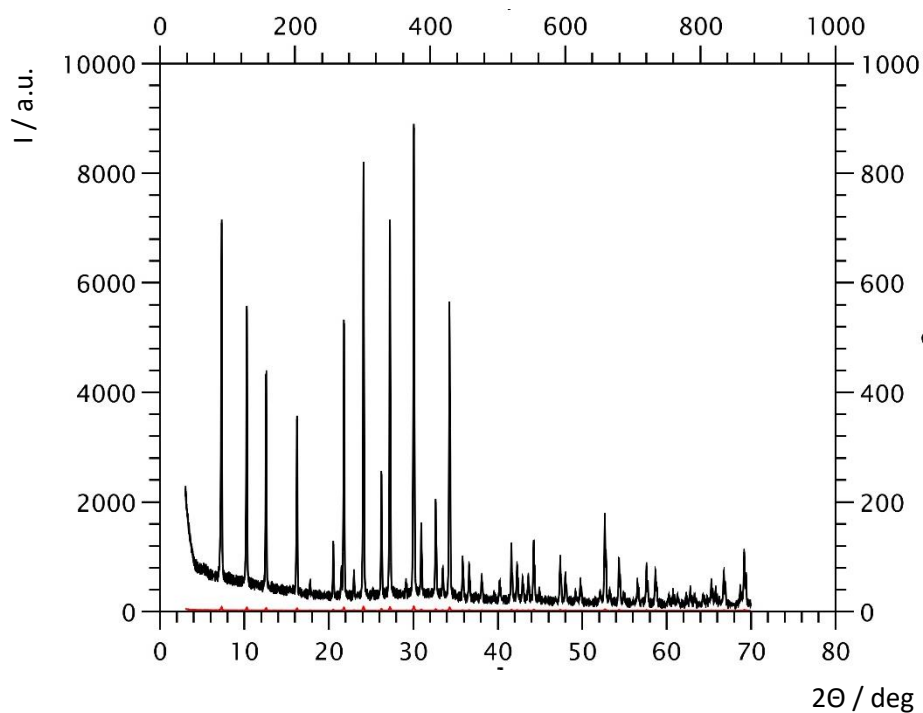
## 4. REZULTATI

### 4.1. REZULTATI MJERENJA RENTGENSKOM DIFRAKCIJOM PRAHA (PXRD)

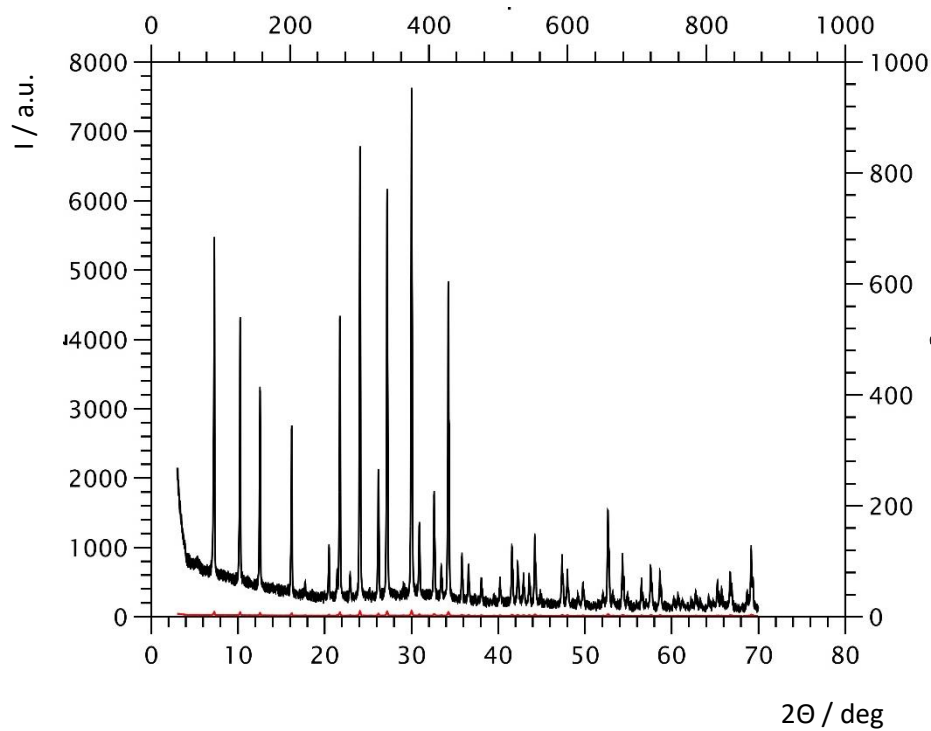
Na slici 16 su prikazani difraktogrami zeolita bez mehaničke predobrade, a na slikama 17 i 18 s mehaničkom predobradom u trajanju od 2 minute (sl. 17) i 4 minute (sl. 18). Crna linija je difraktogram uzorka, a crvena linija, gotovo zamenarivog intenziteta, predstavlja pozadinu (engl. background). Međusobnom usporedbom difraktograma uočava se pad intenziteta oštrih difrakcijskih linija kao posljedica mehaničke predobrade zeolita. Ova činjenica upućuje na zaključak da je mehaničkim tretiranjem (mljevenjem) došlo do narušavanja kristalne strukture zeolita te da je dio te strukture prešao u amorfnu fazu. Pad intenziteta je jače izražen kod uzorka tretiranog 4 minute u odnosu na uzorak tretiran 2 minute, pri istoj frekvenciji. Ako se usporede intenziteti pojedinih linija i normiraju na odgovarajuće intenzitete linija uzorka bez mehaničke predobrade, uočava se da se intenzitet linearno smanjuje s vremenom trajanja mehaničkog tretiranja. Naime, dvostruko dulje vrijeme tretiranja dovodi do dvostruko većeg pada intenziteta linija. Gruba procjena ukazuje na pad kristaliničnosti od 6-10 % kod uzorka tretiranog 2 minute i od 12-20 % kod uzorka tretiranog 4 minute.



**Slika 16.** Difraktogram zeolita koji nije podvrgnut prethodnoj mehaničkoj predobradi.



**Slika 17.** Difraktogram zeolita koji je podvrgnut prethodnoj mehaničkoj predobradi od 2 minute.



**Slika 18.** Difraktogram zeolita koji je podvrgnut prethodnoj mehaničkoj predobradi od 4 minute.

## 4.2. REZULTATI ESR MJERENJA

Slika 19. prikazuje ESR sprektar spinske probe ugrađene u kompozit 40AK0M1. Spektri su snimani u rasponu temperatura od  $-141\text{ }^{\circ}\text{C}$  do sobne temperature tj. do  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pri višim se temperaturama uočavaju tri uske apsorpcijske linije koje se sniženjem temperature proširuju što na kraju, pri vrlo niskim temperaturama, dovodi do njihovog međusobnog prožimanja. U određenom temperaturnom području pojavljuju se složeni, tzv. bimodalni spektri koji sadrže i usku i široku komponentu. Kako bi se odabrala temperatura pri kojoj složeni spektr ima najjače izraženu bimodalnost, mjerenja su provedena pri različitim temperaturama.

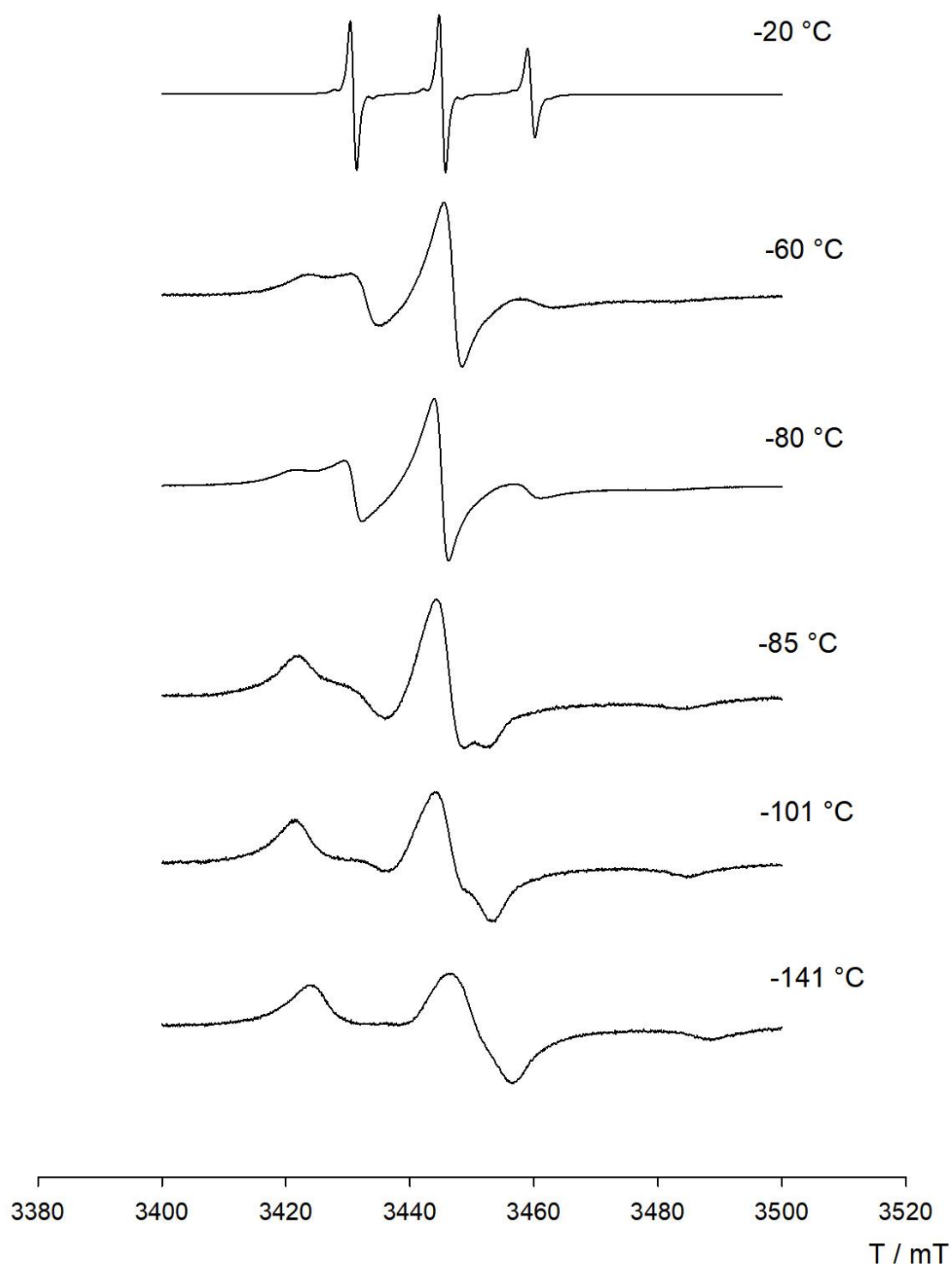
Na slici 20. su prikazani spektri spinske probe TEMPONE ugrađene u dva uzorka čistog poli(dimetil-siloksana) različite viskoznosti: a) manje viskoznosti (500 cSt), uzorak M1 i b) veće viskoznosti (30000 cSt), uzorak M2. Lako je uočiti veći udio široke komponente kod uzorka M1 (manje molekulske mase) te veći udio uske komponente kod uzorka M2 (veće molekulske mase).

Slike 21. i 22. prikazuju spektre čistih uzoraka PDMS-a i njihovih odgovarajućih kompozita, pri čemu je u kompozite bio ugrađen zeolit bez mehaničke predobrade, ali i mehanički predobrađen (mljeven) zeolit, s različitim vremenima trajanja predobrade. Vidljiv je utjecaj vremena trajanja predobrade zeolita na oblik ESR spektara spinske probe. Naime, već i sam dodatak zeolita bez predobrade djeluje na promjenu oblika spektralnih linija. Dodatkom mljevenog zeolita dolazi do značajnije promjene u obliku složenih ESR spektara, što se odražava u porastu udjela široke komponente. Povrh toga, udio široke komponente veći je za kompozite koji sadržavaju zeolit s duljim vremenom trajanja predobrade. Ovaj je učinak posebno izražen kod kompozita uzorka M2, s većom molekulskom masom, slika 19.

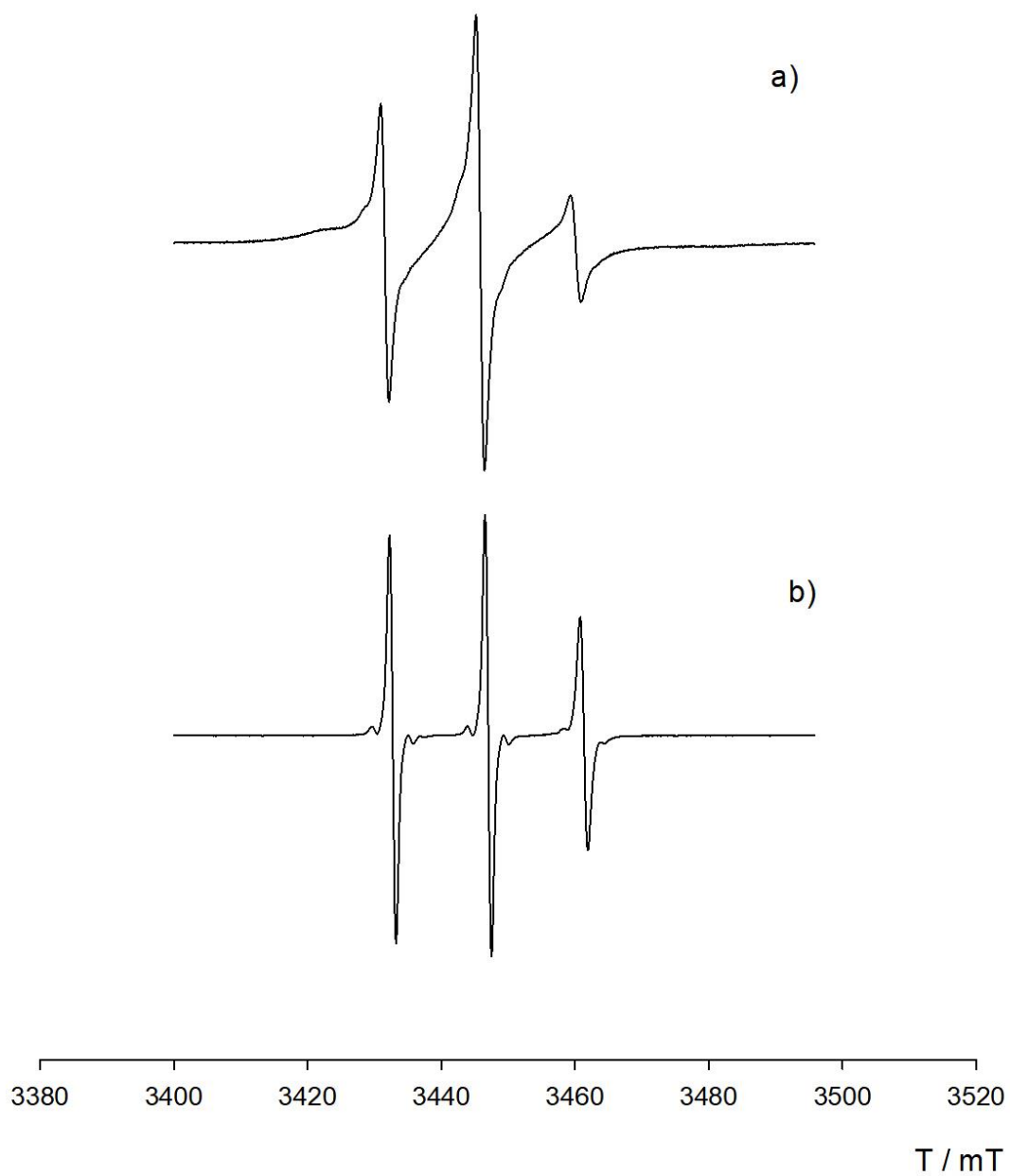
Slika 23. prikazuje spektre kompozitnih uzoraka PDMS-a različitih molekulskih masa koji sadrže zeolit koji nije bio podvrgnut mljevenju. Može se uočiti da spektar kompozita s većom molekulskom masom (uzorak 40AK0M2) sadrži nešto veći udio široke komponente u odnosu na uzorak s manjom molekulskom masom (40AK0M1). Također se uočava da su tri uske linije nešto šire kod uzorka 40AK0M2 u usporedbi s uzorkom 40AK0M1. Jednako ponašanje se zapaža i kod kompozita koji sadrže mljeveni zeolit, s time da su razlike u udjelu široke i uske komponente u složenim spektrima znatno veće i ovise o vremenu mehaničkog tretiranja uzoraka, slike 24 i 25.



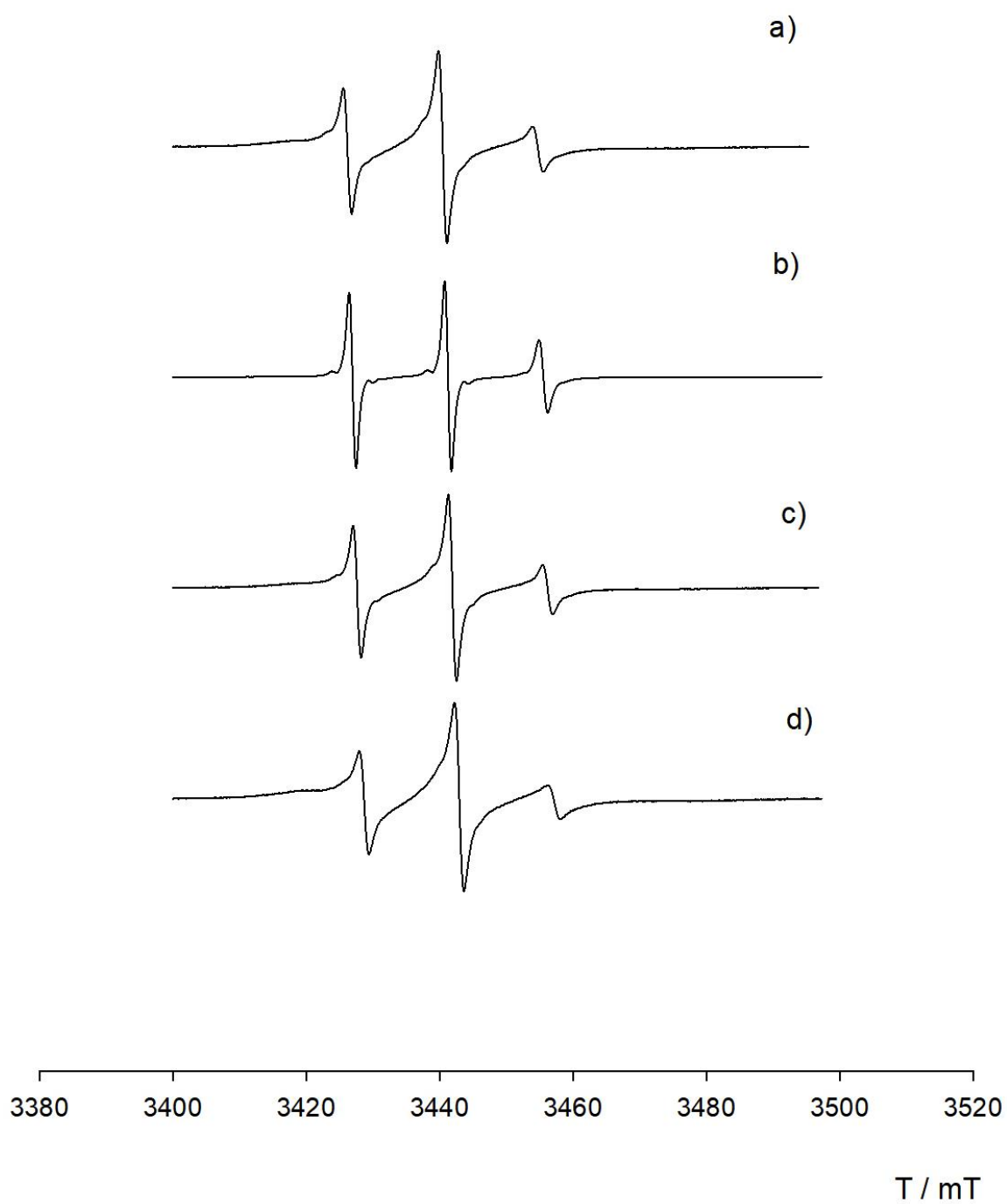
Kod kompozita koji sadrže zeolit mljeven 2 minute, zapaža se znatan porast udjela široke komponente s porastom molekulske mase PDMS-a, slika 24, a kod kompozita sa zeolitom mljevenim 4 minute u uzorku s većom molekulskom masom PDMS-a uska komponenta praktički iščezava, slika 25.



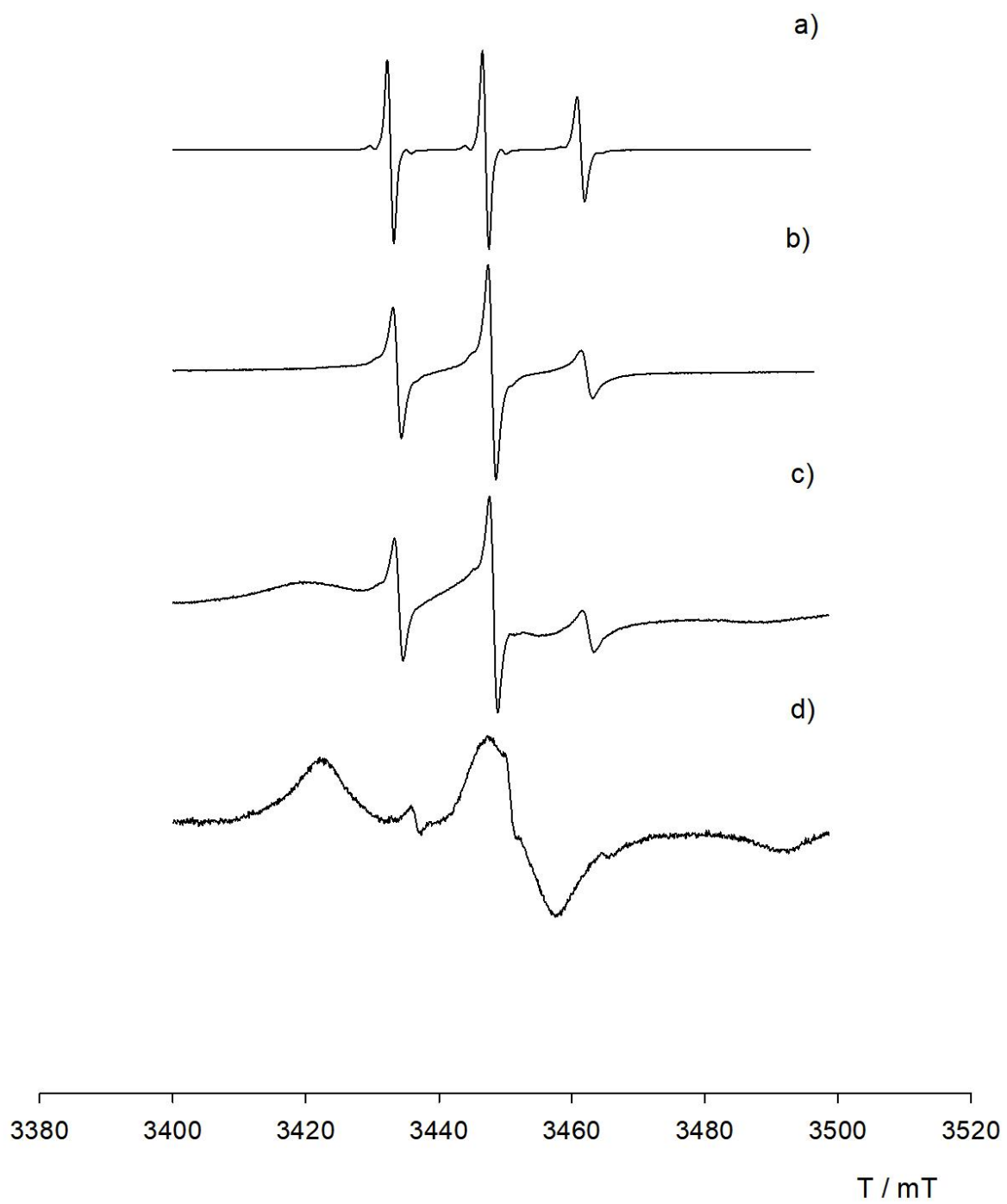
**Slika 19.** ESR spektri spinske probe u kompozitu 40AK0M1 snimljeni pri različitim temperaturama.



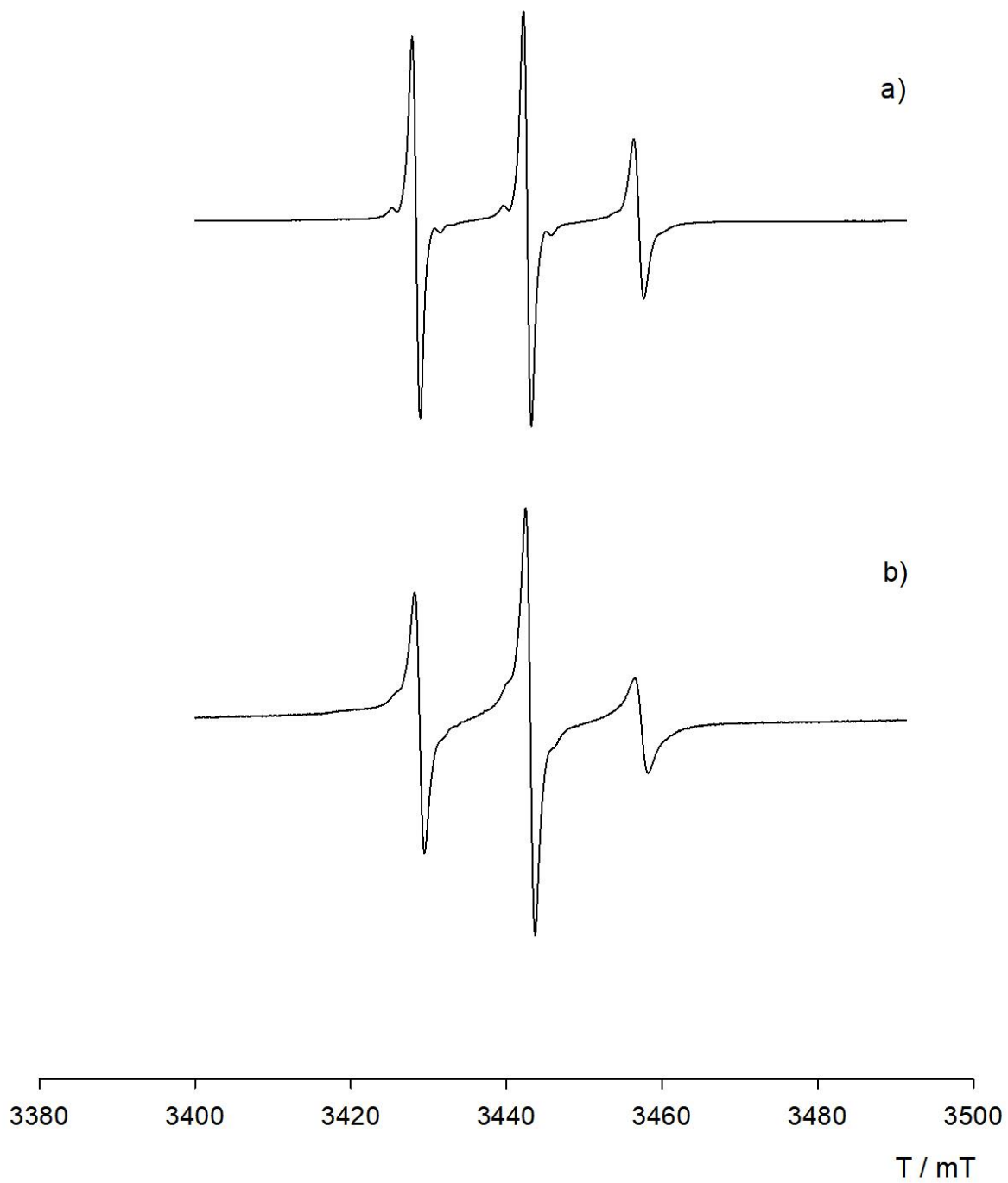
**Slika 20.** ESR spektri spinske probe u čistom PDMS-u a) uzorak M1 i b) uzorak M2 pri temperaturi od  $-60$  °C.



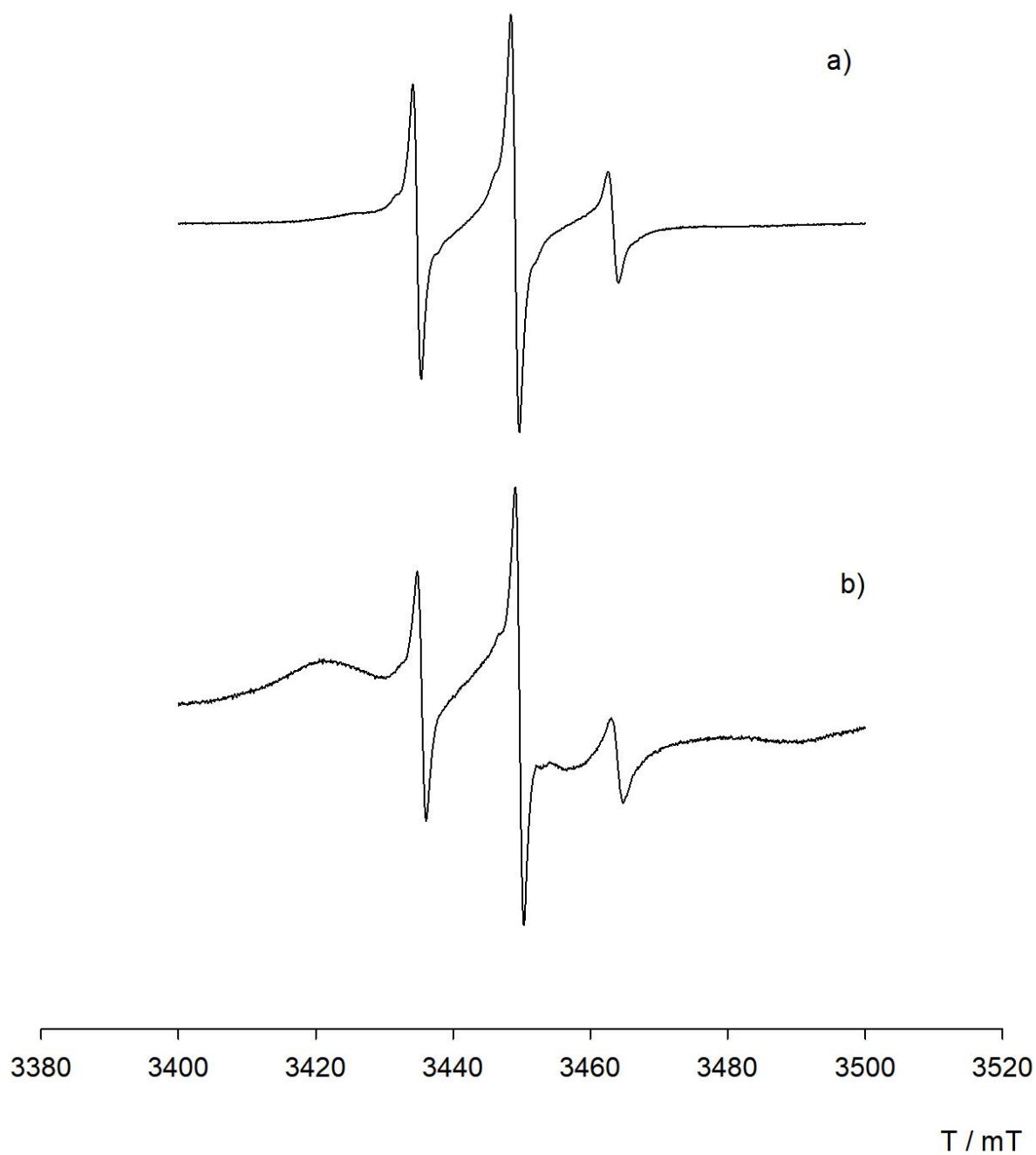
**Slika 21.** ESR spektri spinske probe u čistom PDMS-u i u odgovarajućim kompozitima:  
a) M1, b) 40AK0M1, c) 40AK2M1 i d) 40AK4M1.



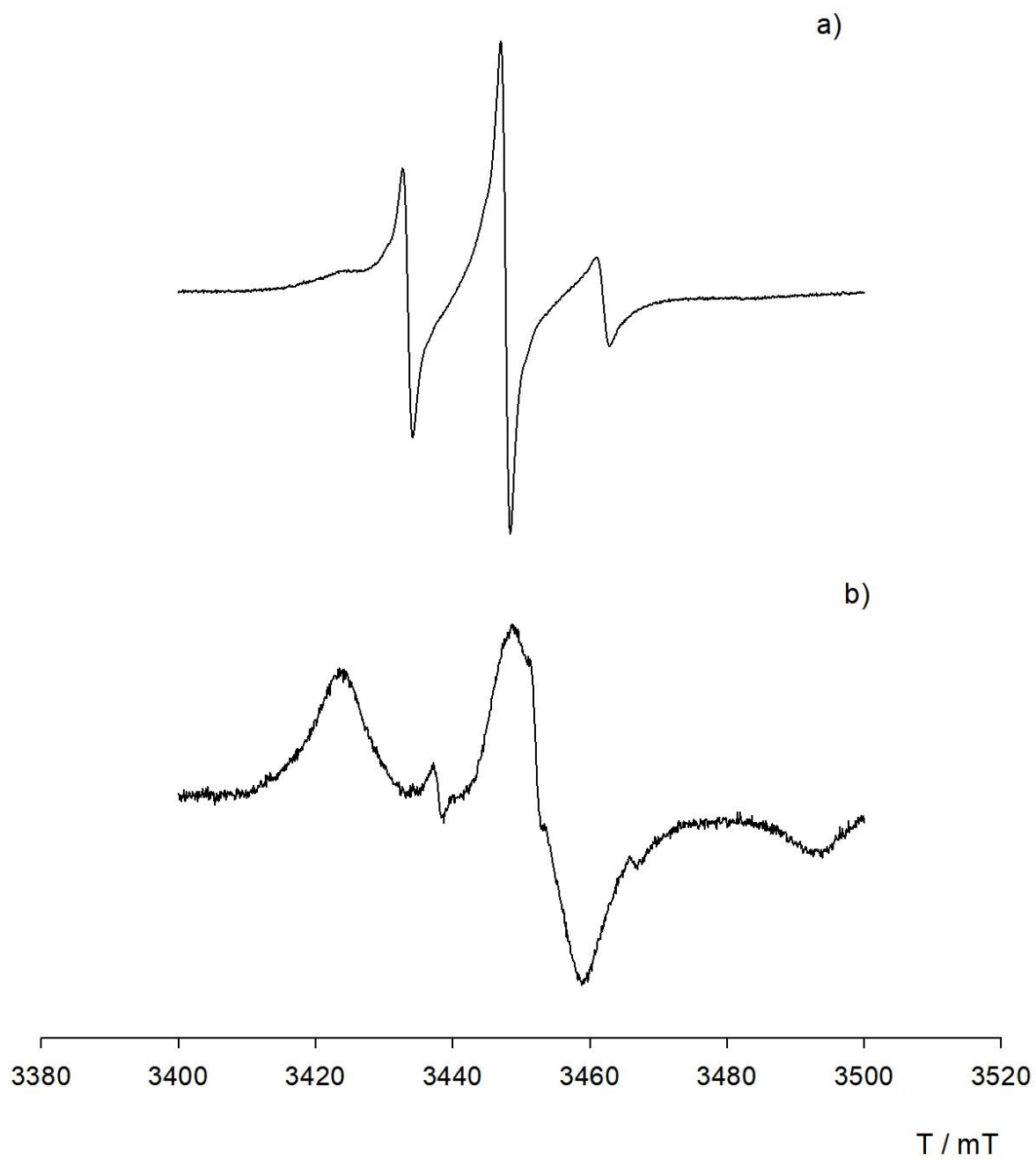
**Slika 22.** ESR spektri spinske probe u čistom PDMS-u i u odgovarajućim kompozitima:  
a) M2, b) 40AK0M2, c) 40AK2M2 i d) 40AK4M2.



**Slika 23.** ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima a) 40AK0M1 i b) 40AK0M2. Spektri su snimani pri  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Slika 24.** ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima a) 40AK2M1 i b) 40AK2M2. Spektri su snimani pri  $-60$  °C.



**Slika 25.** ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima a) 40AK4M1 i b) 40AK4M2. Spektri su snimani pri  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



## 4.2. REZULTATI DSC MJERENJA

Tablice 2 i 3 prikazuju rezultate dobivene termičkom analizom uzoraka koji uključuju izmjerene vrijednosti staklišta, kristališta, tališta i udjela kristalne faze za svaki pojedini uzorak, odnosno za čiste PDMS uzorke i za kompozite PDMS-a sa zeolitima.

**Tablica 2.** Staklišta ( $T_g$ ), kristališta ( $T_c$ ) i udio kristalne faze ( $\chi_c$ ).

NAZIV OZNAKA	$T_g$ (1. mjerenje)/ °C	$\chi_c$ (1. mjerenje)/ %	$T_c$ (1. mjerenje)/ °C	$T_g$ (2. mjerenje)/ °C	$\chi_c$ (2. mjerenje)/ %	$T_c$ (2. mjerenje)/ °C
M1	-126,8	87,3	-82,7	-123,0	85,3	-82,3
40AK0M1	-126,7	92,9	-95,6	-127,3	92,8	-95,7
40AK2M1	-127,4	95,6	-96,5	-128,1	94,9	-98,0
40AK4M1	-126,9	87,1	-96,0	-127,2	90,1	-98,2
M2	-126,4	71,7	-84,0	-126,6	72,1	-84,3
40AK0M2	/	73,4	/	/	75,3	/
40AK2M2	-126,0	76,5	-102,5	/	79,3	/
40AK4M2	-127,2	78,4	-102,2	/	82,7	/

**Tablica 3.** Vrijednosti tališta pri nižoj ( $T_{m1}$ ) i većoj ( $T_{m2}$ ) temperaturi.

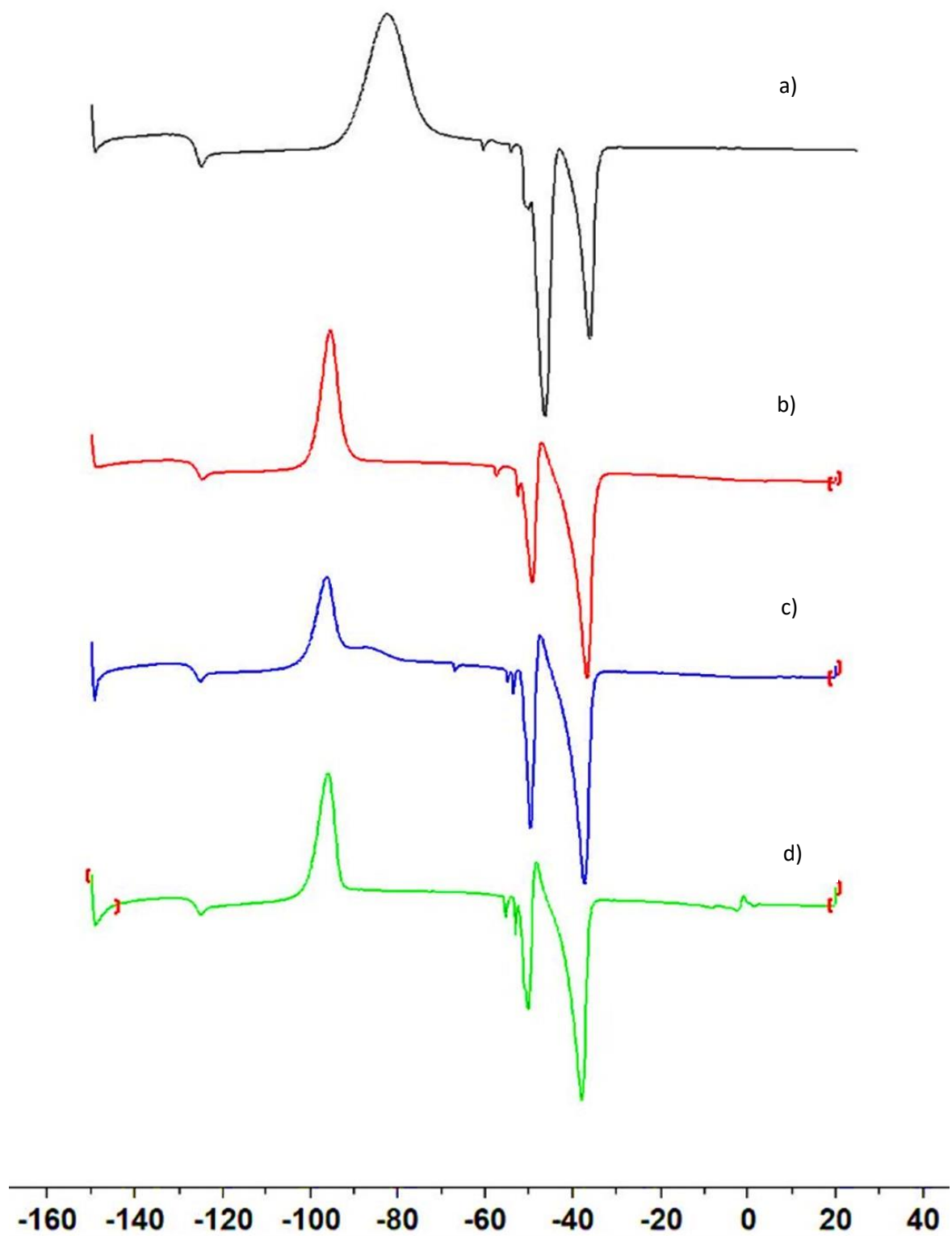
NAZIV OZNAKA	$T_{m1}$ (1.mjerenje) / °C	$T_{m1}$ (2.mjerenje) / °C	$T_{m2}$ (1.mjerenje) / °C	$T_{m2}$ (2.mjerenje) / °C
M1	-47	-46	-36	-36
40AK0M1	-49	-49	-37	-37
40AK2M1	-50	-50	-38	-38
40AK4M1	-50	-50	-38	-38
M2	-45	-45	-37	-37
40AK0M2	-47	-45	-39	-38
40AK2M2	-48	-44	-39	-38
40AK4M2	-47	-44	-38	-38

Slike 26, 27, 28 i 29 prikazuju DSC termograme za čisti PDMS te za kompozite s 40 % zeolita A bez prethodne mehaničke predobrade i s mehaničkom predobradom u trajanju od 2 i 4 minute. Općenito se gotovo na svim termogramima pri temperaturi od približno  $-126$  °C pojavljuje infleksija koja označava fazni prijelaz drugog reda koji se pripisuje staklištu poli(dimetilsiloksana). Pri nešto višim temperaturama pokazuju se vrhovi koji se povezuju s faznim prijelazima prvoga reda. Ovisno o uzorku, najprije se u području od  $-103$  °C do  $-82$  °C pojavljuje egzotermni vrh koji označava kristalizaciju, a potom i dva endotermna vrha pri temperaturama od  $-55$  do  $-35$  °C koji se mogu pripisati talištima.

Slika 26. DSC krivulje 1. mjerenja za: a) M1, b) 40AK0M1, c) 40AK2M1, d) 40AK4M1. Na slikama 26. i 27., koje prikazuju prvo i drugo mjerenje kompozita s manjom relativnom molekulskom masom PDMS-a, uočava se postupno smanjivanje intenziteta infleksije staklišta. Ovim toga, vidljiv je i pad intenziteta vrhova kristališta te njihov temperaturni pomak prema nižim vrijednostima, ali i efekt inverzije intenziteta vrhova tališta kod uzorka koji sadrže zeolit kao punilo, u odnosu prema čistom PDMS-u.

Slike 28. i 29. prikazuju rezultate prvog i drugog mjerenja kompozita s većom relativnom molekulskom masom PDMS-a. Ovi termogrami su vrlo slični prethodno opisanim za kompozite s PDMS-om manje molekulske mase pa ih stoga nije potrebno posebno opisivati. Ipak, zamjećuje se da kod prvog mjerenja infleksija koja karakterizira staklište dijelom iščezava za kompozit sa zeolitom bez predobrade, dok kod drugog mjerenja u potpunosti nestaje kod svih kompozitnih uzoraka, što nije slučaj za kompozite s PDMS-om manje molekulske mase. Također je zamjetna inverzija u intenzitetu vrhova tališta pri nižoj i višoj temperaturi u odnosu na PDMS niže molekulske mase te izostanak inverzije vrhova kod prvog mjerenja. Kod drugog je mjerenja uočljiva inverzija intenziteta ovih vrhova uzrokovana dodatkom zeolita, ali i rast intenziteta vrha pri nižoj temperaturi s vremenom mehaničke predobrade zeolita.

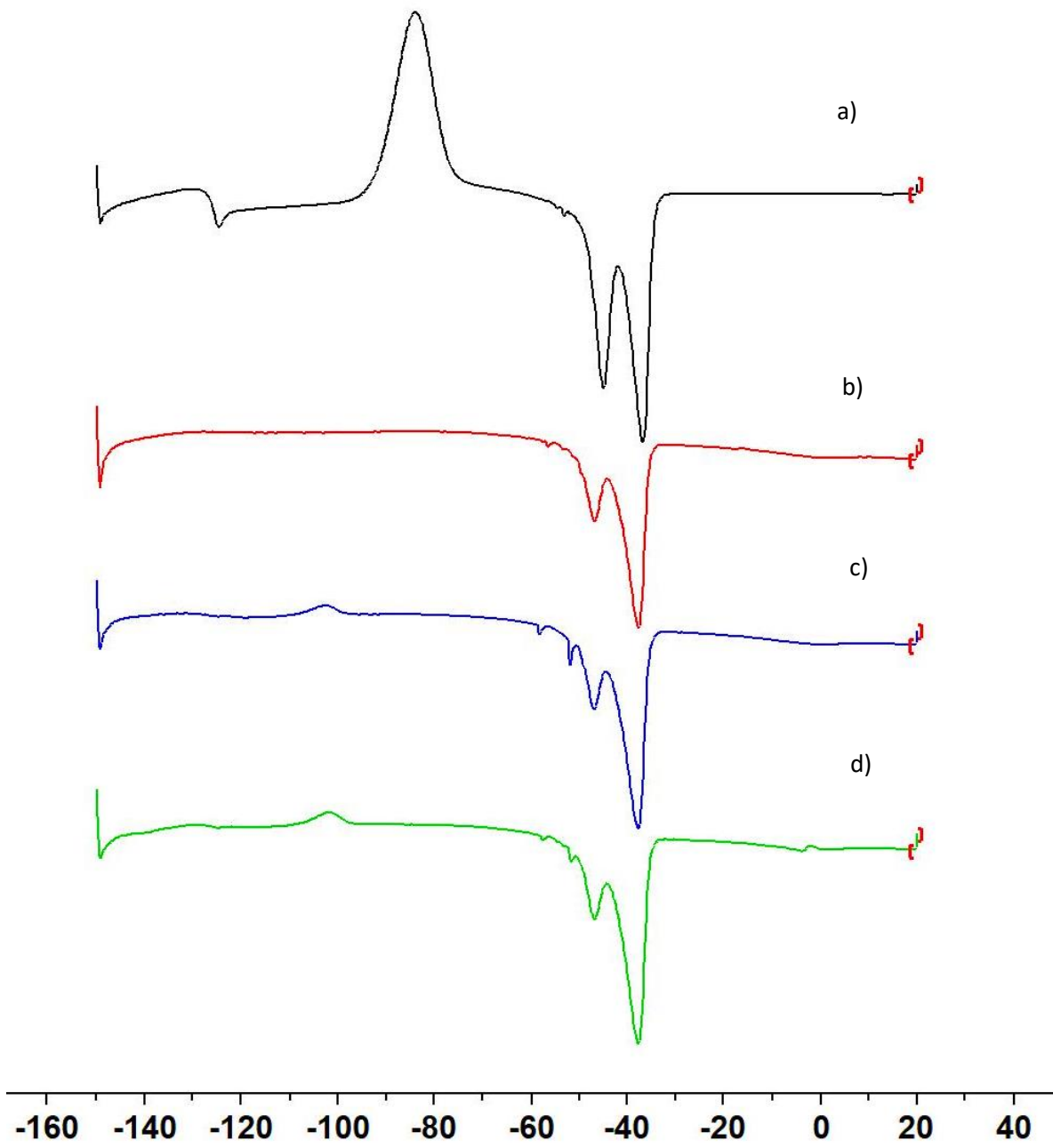
Vrijednosti za udjele kristalne faze u tablici 2 redovito iskazuju veće iznose uz dodatak zeolita, koji dodatno rastu s vremenom predobrade zeolita s izuzetkom uzorka 40AK4M1.



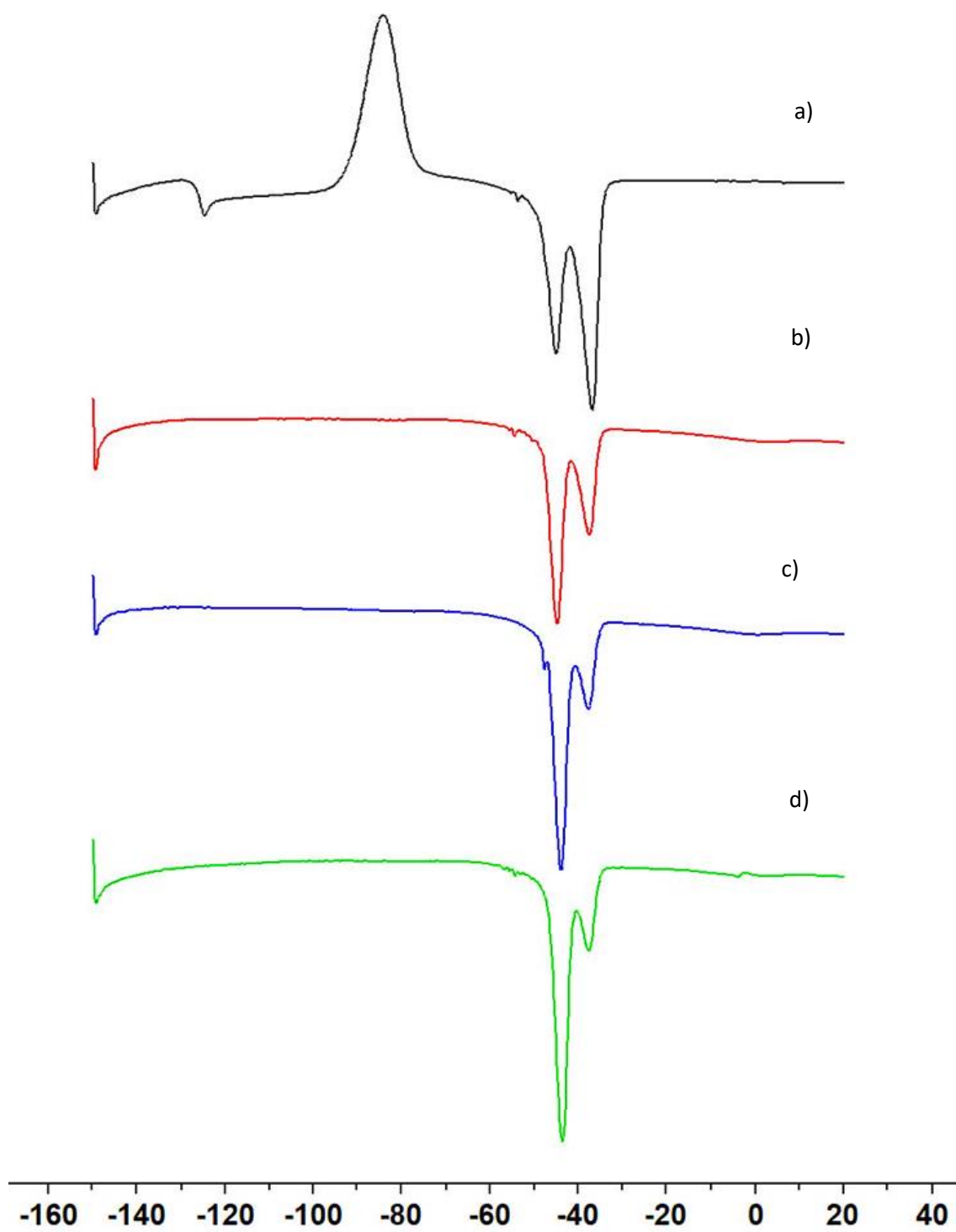
**Slika 26.** DSC krivulje 1. mjerenja za: a) M1, b) 40AK0M1, c) 40AK2M1, d) 40AK4M1.



**Slika 27.** DSC krivulje 2. mjerenja za a) M1, b) 40AK0M1, c) 40AK2M1, d) 40AK4M1.



**Slika 28.** DSC krivulje 1. mjerenja za a) M2, b) 40AK0M2, c) 40AK2M2, d) 40AK4M2.



**Slika 29.** DSC krivulje 2. mjerenja za a) M2, b) 40AK0M2, c) 40AK2M2, d) 40AK4M2.

## 5. RASPRAVA

Sistemsom analizom rezultata dobivenih PXR, ESR i DSC mjerenjima ispitan je utjecaj mehanokemijske predobrade zeolita na molekulsku dinamiku u kompozitima dviju različitih molekulskih masa poli(dimetil-siloksana) i kubičnog zeolita A.

ESR spektri spinske probe snimljeni pri niskim temperaturama sastoje od tri široke linije koje upućuju na sporo gibanje spinske probe unutar kompozitne matrice. Rezultati DSC mjerenja pokazuju da se ispod staklišta ( $T_g$ ) čisti poli(dimetil-siloksan) nalazi u dvije faze. Prvu fazu čine čvrsta amorfnna područja u kojima su zamrznuta gibanja segmenata lanaca pa je stoga gibanje spinske probe ograničeno i određeno uglavnom veličinom šupljina u kojima je spinska proba smještena. Uz amorfnna područja, u matrici PDMS-a nalaze se i kristalna područja koja dodatno sputavaju gibanje spinske probe. Približavanjem staklištu te prolazom kroz staklište, započinju lokalna gibanja segmenata lanaca i to najprije onih udaljenijih od kristalnih područja, što je popraćeno porastom slobodnog volumena. Šupljine u kojima je proba smještena postaju veće i time se omogućuje njezino brže gibanje. Bržem gibanju probe doprinose i rotacije terminalnih skupina lančastih molekula koje nisu uhvaćene u kristalnoj fazi. Uz to, pretpostavlja se da na gibanje probe utjecaj može imati i gušće pakiranje makromolekula u blizini površine zeolita uzrokovano Van der Waalsovima vezama.[27]

Povišenjem temperature do približno  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  pojavljuju se složeni, bimodalni spektri za koje je karakteristično da sadrže široku i usku komponentu. Ovakvi spektri ukazuju na postojanje dvije vrste gibanja spinske probe i to sporo i brzo gibanje. Kao što je već spomenuto, sporo gibanje rezultira širokim linijama, a na te su linije superponirane uske linije karakteristične za brzo gibanje. Pojava brzog gibanja spinske probe uzrokovana je lokalnim gibanjima segmenata.[28] Daljnjim povišenjem temperature smanjuje se udio široke komponente, a pri temperaturi od  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  spora komponenta u potpunosti nestaje, a spektar čine tri uske dobro definirane linije, slika 19, koje ukazuju da u kompozitnoj matrici više nema zamrznutih gibanja segmenata lanaca. Ovaj se zaključak nameće kao logičan i potkrijepljen je rezultatima termičke analize kojom je potvrđeno talište kristalne faze u širem temperaturnom području oko  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tablica 3. Slično ponašanje PDMS-a i njegovih zeolitnih kompozita već je ranije uočeno. [29]

Usporedbom spektara uzoraka M1 i M2, koji su zapravo čisti PDMS različitih molekulskih masa, slika 20, uočava se da su linije u spektru uzorka M2 znatno uže, što upućuje na bržu dinamiku segmenata lanaca. Iako bi se moglo očekivati da će segmentna gibanja kod veće molekulske mase biti sporija, ako ni zbog čega drugog, onda barem zbog smanjenog broja krajeva lanaca, što ovdje nije slučaj. Uzimajući u obzir tu činjenicu, rezultat se čini suprotnim od očekivanog. Ono što nije sporno je da molekulska masa PDMS-a ima važan utjecaj na dinamiku segmenata lanaca. No kod interpretacije ovog rezultata treba uzeti u obzir da su spektri snimani pri temperaturi od  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dakle iznad staklišta i ispod tališta. To znači da u matrici postoje istovremeno dvije faze: amorfna viskoelastična i kristalna faza. Spinska proba odražava isključivo gibanje amorfne faze jer se nitroksilni radikali ne mogu ugraditi u kristalnu strukturu, koja uvelike utječe na lokalna gibanja segmenata u amorfnoj fazi, naročito na segmente koji su smješteni u blizini kristalita. Segmenti u tom području imaju ograničenu gibljivost što rezultira proširenjem linija u ESR spektru. Prema rezultatima DSC mjerenja prikazanim u tablici 2, udio kristalne faze je znatno niži (oko 15 %) kod uzorka M2 s većom molekulskom masom u usporedbi s uzorkom M1 manje molekulske mase. To se može objasniti odsustvom zapetljaja lanaca kod uzorka M1 [30], što nije slučaj kod uzorka M2. Poznato je da zapetljaji remete proces kristalizacije i da se u njihovoj blizini kristalizacija zaustavlja. Stoga se sporija dinamika probe u uzorku manje molekulske mase, M1, može povezati s većim udjelom kristalne faze te posljedično s ograničenim gibanjima segmenata lanaca.

Još je daleke 1970. godine utvrđeno je da je kritična molekulska masa poli(dimetil-siloksana) pri kojoj se pojavljuje efekt zapetljaja lanaca oko 30000 što odgovara viskoznosti od približno 1000 cSt. [30] Kasniji radovi navode nešto niže vrijednosti za kritičnu molekulsku masu, oko 24500. [31] Dakle, veći broj zapetljaja smanjuje kristaliničnost, a time se smanjuje i utjecaj kristalne faze na usporavanje molekulske dinamike u uzorku M2.

Dodatak zeolita poli(dimetil-siloksanu) značajno utječe na molekulsku dinamiku, što je bilo zapaženo već u prethodnom radu. [29] Taj učinak zeolita lako se uočava na spektrima kompozita s većom molekulskom masom, slika 22. Udio široke komponente raste dodatkom zeolita i s vremenom njegove termičke predobrade (od 0 min za netretirani zeolit, preko 2 min do 4 min), tako da uzorak 40AK4M2, u koji je ugrađen zeolit mljeven 4 minute, pokazuje drastično usporavanje lokalne dinamike lanca pri čemu uska komponenta, karakteristična za brza gibanja gotovo nestaje. Prema DSC mjerenjima, kompozitna matrica pri  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura pri kojoj su provedena ESR mjerenja, najvećim dijelom (oko 80 %) sadrži kristalnu fazu, dok ostatak od približno 20 % čini amorfna viskoelastična faza u kojoj se nalaze zapetljaji



lanaca. Dakle, treba naglasiti da su svi zapetljaji smješteni u svega 20 % ukupnog sadržaja PDMS-a. Upravo je zbog toga dinamika segmenata u amorfnoj fazi jako ograničena. Porast ograničenja u dinamici s vremenom predobrade zeolita mogao bi se najvjerojatnije pripisati porastu udjela kristalne faze PDMS-a (približno 10 %, tablica 2), ali i aktivne površine zeolita koji potencira interakciju između čestica zeolita i segmenata lančastih molekula. Obzirom da je rendgenskom difrakcijom praha pokazano da stupanj kristaliničnosti zeolita opada s vremenom predobrade, može se pretpostaviti da sitne čestice punila u amorfnom obliku predstavljaju fizičku barijeru za gibanje lanaca. Naime, kako zeolit ne ulazi u kristalnu fazu, on je u potpunosti smješten u svega 20-tak % mase PDMS-a, u kojoj su, kao što je već spomenuto, smješteni i svi zapetljaji. To međutim nije slučaj kod uzoraka s manjom molekulskom masom PDMS-a. Iako oni sadrže približno 90 % kristalne faze, a svega 10 % amorfne viskoelastične faze, tablica 2, u kojoj je smještena spinska proba, dinamika segmenata je znatno brža jer nema zapetljaja. Bez obzira na prisutnost zeolita, te gotovo bez obzira na njegov stupanj kristaliničnosti, spektri spinske probe ukazuju na brzu dinamiku matrice. Analizom spektara na slici 21, vidi se da dodatak zeolita bez predobrade čak ubrzava dinamiku probe. Ovaj se rezultat može objasniti činjenicom da proba nije homogeno raspoređena unutar matrice i da je pretežno smještena u onim područjima koja su udaljenija od površine kristala i u kojima je dinamika najbrža. Ovakva raspodjela probe u uzorcima s većom molekulskom masom PDMS-a je onemogućena zapetljajima. Također treba uzeti u obzir i da je porast udjela kristalne faze zamjetno manji dodatkom zeolita kod kompozita s manjom molekulskom masom i iznosi približno od 5 % do 8 %. Kod uzorka 40AK4M1, na slici 21, uočava se nešto veći udio sporih gibanja koja su vjerojatno posljedica homogenije raspodjele manjih čestica zeolita unutar amorfne faze PDMS-a. Sitnije čestice zeolita zasigurno stvaraju smetnju za gibanje lanaca pa i same probe, što se odražava u blagom porastu široke komponente u ESR spektru.

Na slici 23 prikazani su ESR spektri spinske probe u kompozitnim uzorcima sa zeolitom A koji prije ugradnje nije bio podvrgnut mehaničkoj predobradi, uzorci 40AK0M1 i 40AK0M2. Prisutnost zeolita djeluje na usporavanje molekulske dinamike u uzorku 40AK0M2, što je i očekivano, dok to nije slučaj s uzorkom 40AK0M1, iz prethodno opisanih razloga. Prisutnost zeolita u kompozitu povećava udio kristalne faze PDMS-a i to je vidljivo kod oba uzorka, s većom i manjom molekulskom masom, tablica 2. Ipak, povećanje udjela kristalne faze u uzorku manje molekulske mase (40AK0M1) u odnosu na čisti PDMS (uzorak M1) jače je izraženo i tijekom prvog mjerenja iznosi 5,7 %, a u drugom mjerenju 7,5 %, tablica 2.

Kod uzorka veće molekulske mase, 40AK0M2, taj je porast znatno manji i iznosi 1,8 % u prvom te 3,2 % u drugom mjerenju.

Treba imati na umu da nije moguće izravno usporediti ESR rezultate s rezultatima DSC mjerenja, jer spinska proba odražava lokalna gibanja, dok DSC prati promjene u čitavom volumenu, ali i zbog razlike u frekvenciji (ESR približno 10 GHz, a DSC približno 1 Hz). Stoga je pojava uske komponente u spektrima spinske probe, koja označava početak lokalnih gibanja segmenata, često pomaknuta i za nekoliko desetaka stupnjeva prema višim temperaturama od staklišta, određenog metodom DSC.

Rezultati dobiveni rentgenskom difrakcijom praha pokazuju nam da se mehaničkom predobradom zeolita smanjuje kristaliničnost tj. da se postupkom mljevenja narušava kristalna struktura zeolita koja dijelom prelazi u amorfnu fazu [32], kao što je opisano u poglavlju 4.1. Nedvojbeno je da se mljevenjem zeolita povećava njegova ukupna površina te se time pospješuju interakcije između zeolita kao punila i polimernih lanaca. Taj efekt je izraženiji što je vrijeme mehaničke predobrade bilo dulje. Na temelju navedenog, čini se da bi povećanje aktivne površine čestica zeolita mogao biti ključan faktor za objašnjenje opisanih rezultata.

Na slikama 23, 24, 25 i 26 prikazani su DSC termogrami na kojima se može uočiti staklišta pri približnoj temperaturi od  $-126\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zatim je vidljiv egzotermni vrh u području od  $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  koji se pripisuje hladnoj kristalizaciji te konačno dva endotermna vrha u širokom području oko  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  koji označavaju tališta. Analizom termograma, može se zaključiti da prisutnost zeolita nema utjecaj na pomak staklišta, tablica 2. Međutim, u prisutnosti zeolita je staklišta slabije izraženo, a kod nekih uzoraka se čak niti ne pojavljuje. Ovaj je fenomen koji ukazuje na smanjenje udjela amorfne faze s dodatkom zeolita i dodatno s vremenom mehaničke predobrade zeolita već je prethodno diskutiran.

Termogrami pokazuju smanjenje intenziteta egzoternog vrha pripisanog hladnoj kristalizaciji s dodatkom zeolita te s vremenom mehaničke predobrade, uz izuzetak uzorka 40AK4M1. Dodatak zeolita također uzrokuje pomak vrha hladne kristalizacije prema nižoj temperaturi, tablica 2 te slike 26, 27 i 28. Može se stoga zaključiti da zeolit snižava kristalište za hladnu kristalizaciju, a to je dodatno izraženo kod uzoraka u koje je ugrađen mehanički predtretiran zeolit, tablica 2. Intenzitet vrha hladne kristalizacije opada s dodatkom zeolita i njegovom mehaničkom predobradom s izuzetkom uzorka 40AK4M1. To također upućuje na zaključak da prisutnost zeolita pospješuje kristalizaciju uzrokovanu hlađenjem uzorka.

Tome u prilog ide i smanjenje intenziteta infleksije dodatkom zeolita i njegovom mehaničkom predobradom, što znači da se udio kristalita nastalih hlađenjem povećava dok se udio čvrste amorfne faze istovremeno smanjuje. Efekt isčezavanja vrhova svih procesa uočljiviji je kod drugog mjerenja, a pripisuje se činjenici da zeoliti „utišavaju“ procese kao što su kristalizacija i staklišta poli(dimetil-siloksana). Iščezavanje uske komponente i njezino drastično smanjenje kod uzorka 40A4M2, poduprto vrijednostima udjela kristalne faze (tablica 2), uz činjenicu da su u svega 10-tak % amorfne faze PDMS-a ušle sve čestice punila i zaostali svi zapetljaji nakon procesa kristalizacije, može objasniti i smanjenje intenziteta ili potpuni nestanak staklišta kao i odsutnost hladne kristalizacije, slike 26-29, tablica 2. Naglim hlađenjem, uzorak se može podhladiti što uzrokuje nastajanje manje „savršenih“ kristala pri nižim temperaturama, a za posljedicu ima sniženje tališta i u skladu je s literaturom.[33]

Povrh toga, dva egzotermna vrha mogu se pripisati nastanku dva tipa kristala. Vrh koji se pojavljuje pri nižoj temperaturi pripisuje se talištu i prekristalizaciji nestabilnih kristala nastalih pri niskoj temperaturi tijekom hladne kristalizacije. [34] Drugi egzotermni vrh koji se pojavljuje pri višoj temperaturi potječe od kristalnih struktura (nastali tijekom hlađenja) koje imaju veću stabilnost. Razmatranjem termograma na slikama 26 i 27, vidimo da kod prvog i drugog mjerenja (za uzorke s manjom molekulskom masom PDMS-a) vrh koji označava talište pri nižoj temperaturi ima veći intenzitet od vrha pri višoj temperaturi. To ukazuje na relativno manji udio stabilnih kristalnih područja nastalih procesom hlađenja te na nešto veći udio manje stabilnih kristalnih područja formiranih procesom hladne kristalizacije.

Dodatkom zeolita, sa i bez mehaničke predobrade, omjer intenziteta se mijenja u korist nastanka stabilnijih kristala tijekom hlađenja, što dodatno potvrđuje da zeoliti nedvojbeno pospješuju kristalizaciju PDMS-a. Nasuprot tomu, kod kompozita koji sadrže veću molekulsku masu, slike 28 i 29, situacija je potpuno suprotna. Naime, već čisti PDMS sadrži veći udio stabilnije faze ako se gleda prvo mjerenje, a također i kompozitni uzorci. U drugom se mjerenju dobiva obrnuta slika. Ovo ukazuje da su kompozitni materijali s većom molekulskom masom PDMS matrice termodinamički nestabilni. Naime, dok čisti PDMS zadržava veći udio stabilne kristalne faze, dodatkom zeolita dolazi do inverzije i porasta udjela nestabilnijih kristala nastalih tijekom hladne kristalizacije. Taj učinak je izraženiji što je vrijeme mehaničke predobrade zeolita dulje. Ovakvo ponašanje se može pripisati povećanju aktivne površine zeolita mljevenjem i stoga jačoj interakciji matrice s punilom, ali i jačoj interakciji uzrokovanoj sporijim gibanjima segmenata lanaca u prisutnosti zapetljaja, što nije slučaj kod kompozita s manjom molekulskom masom PDMS-a.

Na slici 28. prikazano je staklišće ( $T_g$ ), hladna kristalizacija i talište ( $T_m$ ) tijekom prvog mjerenja kompozita s većom relativnom molekulskom masom poli(dimetil- siloksana). Staklišće dodatkom zeolita išćežava, ali se ponovo uočava uz vrlo slabi intenzitet kod mehanički predobrađenih kompozita, osobito kod kompozita 40AK4M2. Vrh hladne kristalizacije nestaje dodatkom zeolita ali se pojavljuje kod kompozita s predobrađenim zeolitom. Vrhovi hladne kristalizacije koji se pojavljuju pomiču se prema nižim temperaturama. Intenzitet prvog vrha tališta se smanjuje i skladu s literaturom. [33] Mogući razlozi ovog pomaka prethodno su navedeni.

Brisanjem termičke povijesti uzoraka (drugo mjerenje, slika 29) staklišće u potpunosti nestaje, a ne pojavljuje se niti vrh hladne kristalizacije. To upućuje na zaključak da je sustav u potpunosti kristalizirao. Da bi se ova pretpostavka dokazala, potrebno je napraviti dodatna mjerenja.

Na kraju, može se zamijetiti blagi pomak hladne kristalizacija od približno 2 °C prema nižim temperaturama s porastom molekulske mase poli(dimetil-siloksana) što je u skladu s literaturnim podatkom. [35]

## ZAKLJUČAK

Sve većim napretkom industrije i znanosti, a osobito ubrzanim razvojem tehnologije znanstvenici pokušavaju sintetizirati i istražiti materijale naprednih svojstava. Može se reći da tragaju za „savršenim“ materijalom. Skupina materijala koja je pokazala vrlo dobra svojstva i danas se istražuje u mnogobrojne svrhe jesu polimeri. U želji za poboljšanjem uporabnih svojstava prirodne gume, mogućnost uporabe zeolita kao potencijalnih punila u industriji gume, sinteza novih polimer-zeolitnih kompozita te istraživanje njihovih svojstava predstavlja veliki izazov. Osim polimera, znanstvenici sve više proučavaju i zeolite odnosno hidratizirane kristalne alumosilikate kao potencijalna punila za polimere. Rentgenska difrakcija praha, elektronska spinska rezonancija i razlikovna pretražna kalorimetrija metode su koje se mogu koristiti kako bi se ispitala dinamika i termičko ponašanje takvih kompozita. Ovaj se rad temeljio na ispitivanju utjecaja mehaničke predobrade zeolita i molekulske mase poli(dimetil-siloksana) na molekulsku dinamiku segmenata lanaca u odabranim kompozitnim uzorcima. Objašnjena su osnovna svojstva polimera i zeolita, njihova podijela i struktura. Objašnjena su načela rada difraktometra praha, ESR spektrometra i uređaja za DSC mjerenja.

Zaključeno je kako mehanička predobrada zeolita ima važan utjecaj na molekulsku dinamiku matrice ispitivanih kompozita. Dodatak zeolita i dulja predobrada zeolita utječe na usporavanje dinamike lanaca poli(dimetil-siloksana) što je ključan čimbenik o odabiru dobrog punila kao ojačavala.. Rezultati DSC mjerenja pokazuju da kod veće relativne molekulske mase poli(dimetil-siloksana) dolazi do potpune kristalizacije kompozita čemu u prilog idu i rezultati dobiveni ESR sprektroskopijom. Analize provedene u okviru ovog istraživanja ukazuju da zeoliti imaju dobar potencijal kao moguća punila za elastomere.

## LITERATURA

1. B. David I., „An Introduction to Polymer Physics“, New York: Cambridge University Press, 2002.
2. J. Zvonimir. „Polimerizacije i polimeri“, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa; 1997.
3. Maitz MF., „Applications of synthetic polymers in clinical medicine“, Biosurf Biotribol. 2015; 1(3): 161–76.
4. K. Anil, „Fundamentals of polymer engineering“, New York: Marcel Dekker; 2003.
5. E. O. Robert., „Polymer science and technology“, New York: CRC Press; 2000.
6. Ruiz M., Hernández A., Llécer JM., Gallardo V., „The development of silicone chemistry: II. Hydrophilic silicones“, J. Appl. Cosmetol. 21, 2003, 147-157.
7. M. Wolf., G. Salieb-Beugelaar, P. Hunziker. „PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications“, Progress in Polymer Science. Elsevier Ltd; 83, 2018., 97–134.
8. N. Bosq, N. Guigo, J. Persello, N. Sbirrazzuoli, „Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites“, Physical Chemistry Chemical Physics., 7;16(17), 2014., 7830–7840.
9. S. Seethapathy, T. Górecki, „Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review“, Analytica Chimica Acta., 750, 2012., 48–62.
10. K. Tonka. „Struktura i svojstva polimera“, Split, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu; 2010.
11. Očelić Bulatović, V., i ostali, „Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS“, Zagreb, Kemija u industriji, 67(13), 2018., 33-42
12. Bruzzone M, Sorta E. „Elastomer structures and “cold crystallization.”“, Polymer, 19 (4), 1978, 467-469.
13. Askadskii A.A., „Computational Materials Science of Polymers“ Cambridge, UK : Cambridge International Science Pub., 2003.
14. K. Balani, V. Vivek, A. Arvind, J. Roger, “Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers.”, Journal of Applied Research and Technology, 15 (4), 2017, 386-395.
15. Weckhuysen BM, Yu J., „Recent advances in zeolite chemistry and catalysis.“, Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry, 44, 2015., 7022–7024.
16. Rhodes, C., „The Properties and Applications of Zeolites“ Science progress, 93., 2010., 223-84.
17. Nakano, Takehito , Nozue, Yasuo., „Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A.“, Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering, 7, 2007., 443-462.
18. Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., „Handbook of Zeolite Science and Technology“, New York, CRC Press, 2003.
19. B. J. Alloway., „Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils.“, Environmental Pollution, 22, 2013., 11–50.

20. Pavkov, V, Bakic G., Maksimovic V., Matovic B., Djukic M., „Rendgenska difraktometrija praha – XRPD“, 2019., 341-348.
21. Valić, S., Andreis, M., Klepac, D., „ESR Spectroscopy of Multiphase Polymer Systems“, Handbook of Multiphase Polymer Systems, Chichester, UK, John Wiley and Sons, 2011., 551-584.
22. Jeschke G., „Determination of the Nanostructure of Polymer Materials by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy“, Macromol. Rapid Commun, 23, 2002.
23. Bonato, J., „Metode ispitivanja strukturnih svojstava polimernih materijala u pomorstvu“, Pomorstvo, 26(2), 327-333, 2012.
24. Gill, P., Moghadam, T. T., Ranjbar, B., „Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience.“ Journal of biomolecular techniques: JBT, 21(4), 2010., 167–193.
25. Spink CH., „Differential Scanning Calorimetry“, Methods in Cell Biology, 84, 2008., 115–141.
26. „Influence of Crystallization on the Glass Transition of Silicone Rubber“, Thermal Analysis Application 436, METTLER TOLEDO TA Application Handbook Elastomers, 2, Schwerzenbach, Switzerland, 2009.
27. Buttafava, A., Ghisoni, G.M., Faucitano, A., „EPR spin labelling studies of molecular dynamics in elastomer-silica composites“, Research on Chemical Intermediates, 28, 2002, 191-204.
28. Schlick, S.. „Advanced ESR Methods in Polymer Research“, Wiley, New Jersey, SAD, 2006.
29. Vratović, L. „Molekulska dinamika u polimer-zeolitnim kompozitima“, diplomski rad, preddiplomski, Medicinski fakultet, Rijeka, 2020.
30. Lee, C., Polmanteer, K., King, E., „Flow behavior of narrow-distribution polydimethylsiloxane“, Journal of Polymer Science, Polymer Physics., 8., 2003., 1909 – 1916.
31. Y. Iskender, E. Tugba, Y. Emel , W. Garth L., „Contribution of soft segment entanglement on the tensile properties of silicone–urea copolymers with low hard segment contents“ Polymer. 50, 2009., 4432-4437.
32. Sokolova MD., Davydova ML., Diakonov AA., „The use of natural zeolite as a modifier of polymer blend based on butadiene-nitrile rubber and ultra-high molecular weight polyethylene“, AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics Inc.; 2016.
33. Soutzidou M, Panas A, Viras K., „Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Raman Spectroscopy Study of Poly(dimethylsiloxane)“, J Polym Sci B: Polym Phys., 36, 1999.
34. Pawlak A., „The Entanglements of Macromolecules and Their Influence on the Properties of Polymers“ Macromolecular Chemistry and Physics., Wiley-VCH Verlag, 220, 2019.
35. Klonos PA., „Crystallization, glass transition, and molecular dynamics in PDMS of low molecular weights: A calorimetric and dielectric study“, Polymer, 159, 2018., 169–180.

## POPIS TABLICA

**Tablica 1.** Sastav i oznake ispitivanih kompozita

**Tablica 2.** Staklišta ( $T_g$ ), kristališta ( $T_c$ ) i udio kristalne faze ( $\chi_c$ )

**Tablica 3.** Vrijednosti tališta pri nižoj ( $T_{m1}$ ) i većoj ( $T_{m2}$ ) temperaturi.

## POPIS SLIKA

**Slika 1.** Prikaz strukture dijela polimernog lanca s ponavljajućim jedinicama.

**Slika 2.** Prikaz amorfnih i kristalnih područja u polimeru.

**Slika 3.** Strukturna formula poli(dimetil-siloksana).[5]

**Slika 4.** Strukturni prikaz poli(dimetil-siloksana).[9]

**Slika 5.** Osnovna struktura zeolita A.

**Slika 6.** Primjena zeolita u raznim industrijama.

**Slika 7.** Slika nosača praha.

**Slika 8.** Prikaz rada difraktometra.[20]

**Slika 9.** Empyrean, Malvern Panalytical difraktometar u Laboratoriju za sintezu novih materijala.

**Slika 10.** Energijske razine nitroksilnog radikala u vanjskom magnetskom polju.

**Slika 11.** Molekulska struktura nitroksilnog radikala TEMPONE.

**Slika 12.** EPR spektrometar Bruker FT-EPR 850E.

**Slika 13.** Prikaz pećnice DSC uređaja.

**Slika 14.** Shematski prikazi DSC termograma staklišta ( $T_g$ ), tališta ( $T_m$ ) i kristališta ( $T_c$ ).



**Slika 15.** Razlikovni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 822e s popratnom opremom.

**Slika 16.** Difraktogram zeolita koji nije podvrgnut prethodnoj mehaničkoj predobradi.

**Slika 17.** Difraktogram zeolita koji je podvrgnut prethodnoj mehaničkoj predobradi od 2 minute.

**Slika 18.** Difraktogram zeolita koji je podvrgnut prethodnoj mehaničkoj predobradi od 4 minute.

**Slika 19.** ESR spektri spinske probe u kompozitu 40AK0M1 snimljeni pri različitim temperaturama.

**Slika 20.** ESR spektri spinske probe u čistom PDMS-u a) uzorak M1 i b) uzorak M2 pri temperaturi od  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Slika 21.** ESR spektri spinske probe u čistom PDMS-u i u odgovarajućim kompozitima: a) M1, b) 40AK0M1, c) 40AK2M1 i d) 40AK4M1.

**Slika 22.** ESR spektri spinske probe u čistom PDMS-u i u odgovarajućim kompozitima: a) M2, b) 40AK0M2, c) 40AK2M2 i d) 40AK4M2.

**Slika 23.** ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima a) 40AK0M1 i b) 40AK0M2. Spektri su snimani pri  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Slika 24.** ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima a) 40AK2M1 i b) 40AK2M2. Spektri su snimani pri  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Slika 25.** ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima a) 40AK4M1 i b) 40AK4M2. Spektri su snimani pri  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Slika 26.** DSC krivulje 1. mjerenja za: a) M1, b) 40AK0M1, c) 40AK2M1, d) 40AK4M1.

**Slika 27.** DSC krivulje 2. mjerenja za a) M1, b) 40AK0M1, c) 40AK2M1, d) 40AK4M1.

**Slika 28.** DSC krivulje 1. mjerenja za a) M2, b) 40AK0M2, c) 40AK2M2, d) 40AK4M2.

**Slika 29.** DSC krivulje 2. mjerenja za a) M2, b) 40AK0M2, c) 40AK2M2, d) 40AK4M2.

## **ŽIVOTOPIS PRISTUPNIKA**

Leana Vratović rođena je 13.03.1999. godine u Rijeci. Svoje osnovnoškolsko obrazovanje završava u Osnovnoj školi „Vazmoslav Gržalja“ Buzet a svoje srednjoškolsko obrazovanje u Srednjoj školi Buzet. Nakon srednjoškolskog obrazovanja 2017. upisuje Preddiplomski sveučilišni studij sanitarnog inženjerstva Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci. Svoje prvostupničko obrazovanje završava 2020. godine kada upisuje i Diplomski studij sanitarnog inženjerstva Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci. U svom akademskom obrazovanju sudjeluje u organizaciji rada fakultetskog vijeća Medicinskog fakulteta kao zamjenica predstavnika studenta sanitarnog inženjerstva. Sudjeluje i u organizacijskom odboru studentskog kongresa Sanitas 2019., 2020., 2021. i 2022. godine. Na istom kongresu 2022. godine osvaja 1. mjesto za najbolji rad u poster sekciji. Tijekom akademskog obrazovanja sudjeluje i na brojnim drugim skupovima i kongresima od kojih može istaknuti sudjelovanje na studentskom simpoziju SanMo 2020., 2021. i 2022. godine i sudjelovanje na Nacionalnoj konferenciji o sigurnosti i kakvoći pčelinjih proizvoda 2021. godine.

Tijekom studija radila je kao demonstratorica na fizikalnoj kemiji te medicinskoj kemiji i biokemiji svim smjerovima medicinskog fakulteta akademske godine 2021./2022. Od 2013. godine do 2017. godine volontira u Gradskom društvu Crvenog križa Buzet. Za vrijeme COVID-19 krize volontira u COVID-19 Call Centar Rijeka NZZJZ PGŽ kao pružatelj psihosocijalne pomoći.

Od ostalih postignuća može još izdvojiti i 1. mjesto na državnom natjecanju iz talijanskog jezika 2013. godine.